

T H E S E

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE NANCY I

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Pierre GATESOUE

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE
DES ALLIAGES D'ACTINIDES**

Soutenue le 13 juin 1972, devant la Commission d'Examen

MM. JANOT

Président

**CHAMPIER
DEVIOT**

Examineurs

**LALLEMENT
de NOVION**

Invités

T H E S E

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE NANCY I

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Pierre GATESOUE

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE
DES ALLIAGES D'ACTINIDES**

Soutenue le 13 juin 1972, devant la Commission d'Examen

MM. JANOT

Président

**CHAMPIER
DEVIOT**

Examineurs

**LALLEMENT
de NOVION**

Invités

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué sous la direction de MM. les Professeurs CHAMPIER et JANOT. Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont accordé à mes travaux et les encouragements qu'ils m'ont prodigués.

Je remercie MM. LALLEMENT et MARIN de m'avoir fait bénéficier d'une bourse de thèse du Commissariat à l'Energie Atomique, de m'avoir accueilli au Département d'Etudes du Combustible à base de Plutonium, de m'avoir initié au travail de laboratoire et assisté de leurs conseils sur l'orientation des travaux.

C'est à M. de NOVION que je dois d'avoir persévéré malgré les difficultés expérimentales et théoriques rencontrées, je le remercie tout particulièrement de m'avoir constamment instruit, guidé et encouragé tout au long des travaux.

Je remercie M. DEVIOT de m'avoir fait l'honneur de participer au jury. L'élaboration des échantillons n'a pu être faite qu'avec le secours de M. ROUX, Chef du Service de Métallurgie Appliquée du Centre d'Etudes de Bruyères-le-Chatel qui m'a accueilli dans ses laboratoires ; une aide m'a aussi été apportée par la SMPuA et les Services d'Analyses de Fontenay-aux-Roses.

Enfin, je remercie tous mes camarades pour l'agréable atmosphère de travail au CEN/FAR et en particulier M. AMICE dont l'aide technique efficace était indispensable.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551918_0026

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	5
I.1 - Les alliages	5
I.1.1 - Choix des alliages	5
I.1.2 - Les concentrations	5
I.1.3 - Elaboration des alliages	6
I.1.4 - Analyse des alliages	7
I.2 - Les mesures	
I.2.1 - Intérêt des mesures de susceptibilité magnétique	7
I.2.2 - Description de la technique	8
II - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET LEUR ANALYSE	11
II.1 - Matrices du groupe IV	11
II.1.1 - <u>Th</u> Pu	11
II.1.2 - <u>Zr</u> Pu	12
II.1.3 - <u>Ti</u> Pu	15
II.2 - Matrices du groupe III	16
II.2.1 - Les alliages d'yttrium	16
II.2.2 - <u>Sc</u> Pu	20
II.2.3 - <u>La</u> Pu	23
III - DISCUSSION GENERALE. Résonance en bande étroite	27
III.1 - Analyse de la susceptibilité magnétique	27
III.1.1 - Les différents termes de la susceptibilité	27
III.1.2 - Ajustement numérique de la susceptibilité des métaux purs	28
III.1.3 - La densité d'états	30
III.2 - Les trois types de comportement	30
III.2.1 - Addition d'orbitales 5 f : <u>Th</u> Pu	30
III.2.2 - Résonance en bande large	31
III.2.3 - Résonance en bande étroite	33
III.2.4 - Calcul de résonance en bande étroite	34

III.2.5 - Le spectre des états 5 f	37
III.2.6 - Déformation de la bande	38
III.2.7 - Application du modèle	40
CONCLUSION	43
ANNEXES	45
A - ALLIAGES N'AYANT PAS DONNE DE SOLUTIONS SOLIDES	
HOMOGENES	45
A.1 - <u>Y</u> U, <u>Zr</u> U, <u>Nb</u> U	45
A.2 - <u>Sc</u> Np, <u>La</u> Np	48
A.3 - <u>Cu</u> Pu	49
B - ANALYSE DES ALLIAGES	50
LEGENDE DES FIGURES	53
BIBLIOGRAPHIE	55

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DES ALLIAGES D'ACTINIDES

INTRODUCTION

La thèse que nous présentons est consacrée à l'étude de solutions solides de substitution peu concentrées ayant pour base l'un des premiers métaux de transition (scandium, yttrium, lanthane, titane, zirconium, thorium) et pour soluté un actinide (thorium, neptunium, plutonium).

Ces alliages n'ont attiré l'attention que depuis peu [1, 2, 3, 4, 5] car leur pauvreté en élément radioactif leur interdit actuellement tout intérêt technologique. En fait, depuis longtemps, l'observation des propriétés des alliages dilués constitue une méthode d'analyse des constituants de l'alliage [6, 7, 8]. Cette méthode, qui a été et continue d'être très fructueuse pour les éléments de transition et des terres rares, consiste à fournir à l'élément que l'on veut étudier un champ d'action, un environnement avec lequel il interagit : on substitue en un site d'un réseau métallique pur une impureté et on observe la réponse des états électroniques de l'impureté et le réarrangement des états de la matrice. Pour prendre tout son sens, l'observation doit aboutir à une analyse comparative. Ceci implique que, dans la mesure du possible, l'étude doit porter sur un même élément dissous dans différentes matrices et sur différents éléments dissous dans une même matrice. De plus, on doit obtenir des solutions solides de substitution diluées et homogènes pour éliminer les interactions directes entre impuretés et les effets d'amas.

Le plus souvent, la matrice est choisie parmi les métaux les plus simples qui fournissent un milieu bien connu ayant un comportement sans anomalies et mettent en relief l'effet du soluté. Dans le cas présent, il n'était pas possible d'utiliser des métaux comme le cuivre (voir annexe A 3), l'argent ou l'or, car les actinides n'y sont pas solubles, du moins pas en quantités suffisantes dans les phases stables [9, 10, 11]. Plus généralement, le nombre de solutions solides stables de thorium, de plutonium et surtout de neptunium et d'uranium est très restreint [9, 10] : il semble que seul le palladium dissolve en quantités raisonnables l'ensemble de ces éléments, mais le palladium, en fin de série de transition, est un métal trop complexe pour nos objectifs [13].

Les premiers éléments de transition permettent d'obtenir un jeu de solutions solides assez complet pour permettre des comparaisons ; il est vrai que ce jeu est malgré tout très restreint puisqu'il exclut en particulier presque toutes les solutions d'uranium [14]. D'autre part, ces premiers éléments de transition (groupes III et IV) ont déjà des composantes dans leurs états de bandes et la distribution énergétique de tels états est beaucoup plus complexe que celle des électrons presque libres des métaux normaux [15, 16, 17, 18, 19] ; il y a là des avantages et des inconvénients : inconvénients parce que leur structure de bande est moins bien connue et que les interactions intra-atomiques peuvent être importantes, avantages par suite de la finesse de la distribution énergétique des états "d" qui fournissent un instrument plus sensible pour déterminer la structure électronique des actinides.

Le grand problème des actinides est celui de la stabilité de la couche 5f qui se remplit [20, 21, 22]. Les niveaux sont très proches d'une dégénérescence effective et l'hybridation 6d-5f semble très courante ; en particulier dans les métaux, ces états forment des bandes. Nous avons cherché à déterminer dans quelle mesure l'environnement pouvait favoriser le découplage des niveaux et le test utilisé est le découplage magnétique.

Ce test n'est évidemment pas exhaustif et les mesures de susceptibilité magnétique n'apportent que des renseignements limités. Cependant, elles présentent l'avantage de donner, pour une première investigation, des indications sur le découplage des états de l'impureté et les perturbations induites dans la matrice.

Trois équipes travaillent actuellement sur les alliages dilués d'actinides :

- ELLIOTT et HILL à Los Alamos
- MAPLE et HUBER à l'Université de Californie
- NELLIS et BRODSKY à Argonne

ELLIOTT et HILL, auxquels nous ferons souvent référence, étudient la résistivité électrique à basse température des alliages d'actinides. Cette propriété permet de mettre en évidence les anomalies de diffusion des électrons par des impuretés magnétiques. Lorsqu'une impureté est magnétique, elle peut dans certaines conditions provoquer des corrélations de spin entre électrons de conduction et conduire à un comportement collectif de ces électrons, à une "condensation de spin" qui augmente la résistivité. Ces corrélations, qui sont à l'origine de l'"effet Kondo", sont effectives à basse température et donnent un minimum de résistivité lorsqu'on augmente la température. De tels minima sont considérés comme preuve du magnétisme des impuretés et ELLIOTT et HILL obtiennent donc des renseignements sur le découplage magnétique des actinides en solution métallique.

Ainsi, ils ont montré que le plutonium devait être magnétique dans LaPu, PrPu [1] et dans ZrPu [2,3] ; de plus, l'étude de la supraconductivité des alliages à base de lanthane leur permet de dire que le neptunium doit être magnétique dans LaNp [4].

MAPLE et HUBER étudient l'alliage thorium-uranium et ont rapporté des résultats de résistivité, température de supraconductivité, pouvoir thermo-électrique et susceptibilité magnétique [5] qui mettent en évidence un certain découplage magnétique de l'uranium dans ThU ; leurs mesures de chaleur spécifique [49] indiquent cependant que la configuration

magnétique est soumise à des fluctuations.

NELLIS et BRODSKY ont également travaillé sur un alliage de thorium : ThNp [26] et leurs mesures de susceptibilité magnétique et résistivité électrique prouvent la présence de fluctuations magnétiques sur le neptunium. Ces auteurs ont surtout étudié les alliages à base de palladium [12] : PdU , PdNp et PdPu en résistivité et susceptibilité. Le plutonium ne semble pas magnétique quoique proche du découplage. L'uranium ne devient magnétique qu'à forte concentration. Le neptunium enfin est magnétique sans ambiguïté. Notons que le palladium présente un pic de densité d'états au voisinage du niveau de Fermi et que l'on observe une chute de la susceptibilité de bande dans les alliages.

Ces quelques exemples qui résument les résultats obtenus dans le domaine permettent de comprendre l'intérêt de l'étude des alliages dilués. Dans cette thèse nous présentons notre propre contribution :

Dans la première partie seront exposées les techniques expérimentales : élaboration et contrôle des alliages ; mesures des susceptibilités magnétiques.

Dans la seconde partie nous présentons les résultats obtenus.

Enfin, dans la troisième partie, nous tentons de regrouper ces résultats sous un modèle qui fait appel au concept de résonance en bande étroite.

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I.1 Les alliages

I.1.1 Choix des alliages

En ce qui concerne le soluté actinide, nous ne disposons que de thorium, d'uranium, de neptunium et de plutonium. Pour le choix de la matrice nous avons eu quelques difficultés car si les diagrammes de phase des alliages de thorium, d'uranium et de plutonium sont presque tous connus [9,10], ceux de neptunium ne le sont pas et les limites de solubilité du côté pauvre en actinide n'ont généralement pas été étudiées avec soin.

En fait, seuls les alliages scandium-plutonium, yttrium-plutonium et yttrium-thorium ont un domaine de solubilité assez large (respectivement 40 at %, 10 at %, 50 at %) pour conduire facilement à l'obtention de solutions solides diluées homogènes. Un doute subsistait pour les alliages de plutonium dans le lanthane, le titane, le zirconium et le thorium et il a été nécessaire d'effectuer un contrôle d'homogénéité.

Pour obtenir d'autres composés, nous avons tenté d'élaborer des solutions solides sursaturées par trempe : cuivre-plutonium, yttrium-uranium, zirconium-uranium, niobium-uranium, scandium-neptunium, lanthane-neptunium et yttrium-neptunium. A l'exception de ce dernier, nous n'avons pas obtenu de solutions solides homogènes ; dans le cas du lanthane-neptunium cet échec est sans doute dû à l'impureté du lanthane utilisé, mais faute de neptunium il a été impossible de vérifier ce point.

En résumé, le jeu de solutions dont nous disposons est le suivant :

		Sc Pu	Ti Pu
Y Th	Y Np	Y Pu	Zr Pu
		La Pu	
			Th Pu

Il nous permet une comparaison verticale dans les groupes III et IV, horizontale dans les séries 3 d et 4 d et, grâce à l'yttrium, une comparaison dans la série actinide.

I.1.2 Les concentrations

La concentration du soluté dans les alliages doit répondre à plusieurs exigences :

- être suffisamment au-dessous de la limite de solubilité de la matrice pour éviter la formation de précipités métalliques ou intermétalliques,
- être suffisamment faible pour éliminer les interactions directes entre impuretés. Ces interactions sont provoquées par le recouvrement des orbitales localisées des impuretés proche-

voisines et sont distinctes des interactions indirectes qui se font par l'intermédiaire des électrons itinérants de la matrice [23]. Les interactions indirectes existent même à dilution infinie et sont un élément de l'analyse des perturbations liées à la substitution. Les interactions directes, au contraire, sont liées non à cette analyse mais à celle des amas qui ne font pas l'objet de cette étude. Les interactions directes peuvent devenir rapidement importantes dans les structures compactes des matrices utilisées compte tenu des fortes perturbations introduites par la substitution d'atomes très éloignés de ceux de la matrice dans la classification périodique.

- Être suffisamment forte pour que l'effet du soluté soit mesurable et bien différencié de celui des impuretés parasites ; or les matrices utilisées font partie des longues périodes de transition ou des terres rares et il est difficile d'obtenir une bonne séparation de ces éléments les uns des autres ; elles sont donc relativement impures et peuvent contenir des quantités non négligeables d'impuretés magnétiques à fort moment. Notons que la pureté des actinides dissous importe beaucoup moins, car leur concentration reste faible.

Pratiquement ces conditions obligent à ne conserver comme alliages représentatifs que ceux dont la concentration est comprise entre 0.1 et 2 at % .

Parmi les alliages retenus, l'absence de précipités a été testée, mais les deux autres exigences ne sont pas toujours réalisées : pour beaucoup d'alliages une extrapolation à concentration nulle s'impose pour éliminer l'effet des interactions directes ; la référence au métal "pur" utilisé est indispensable pour corriger l'effet des impuretés parasites.

I.1.3 Elaboration des alliages

La concentration exacte des alliages n'a pas à être prédéterminée, mais il est par contre nécessaire de :

- ne pas contaminer les métaux
- pouvoir régler la vitesse de refroidissement pour les trempes
- obtenir une parfaite homogénéité du soluté dans l'alliage.

Aussi, la fusion au four à arc semble le procédé d'élaboration le mieux adapté. Les fours à arc utilisés sont des fours à électrode de tungstène non consommable ; les métaux à fondre reposent sur une sole en cuivre refroidie par une circulation d'eau. Dans l'enceinte règne une pression réglable d'argon purifié en oxygène par un four au titane et deshydraté par un tamis moléculaire. Avant la fusion, un balayage d'argon assure la purification de l'enceinte. Ensuite la pression est réglée pour obtenir la vitesse de trempe voulue. Enfin, un getter en zirconium, fondu avant l'échantillon, permet une ultime purification en oxygène de l'enceinte, ce qui est indispensable car les métaux employés sont très oxydables.

Pour la première fusion, le plus volatil des deux métaux est en contact avec la sole refroidie ou pris en sandwich entre deux morceaux de l'autre métal. L'alliage est fondu plusieurs fois et retourné après chaque fusion. Le balayage de l'électrode permet un bon brassage de l'échantillon. On obtient ainsi un bouton qui est coulé dans une lingotière et donne un cylindre soigneusement décapé en surface et dans lequel sont découpés les échantillons de mesure.

Il y a cependant trois inconvénients à ce mode d'élaboration :

- les trempes rapides ne sont pas possibles
- la température de fusion ne peut être ni fixée ni déterminée
- la température est loin d'être uniforme dans l'échantillon refroidi par la base.

L'expérience et l'analyse ont prouvé que ces inconvénients n'étaient pas rédhibitoires, même pour les élaborations délicates (lanthane-plutonium) : les vitesses de trempes conservent les phases de haute température et ne donnent pas de précipités ; enfin, la concentration en soluté ne varie pas d'un bout à l'autre de l'échantillon et il y a homogénéité microscopique.

I.1.4 Analyse des alliages

Il est important d'être renseigné sur les points suivants :

- structure cristalline de l'alliage
- homogénéité
- nature et concentration des impuretés métalliques résiduelles
- concentrations en oxygène et azote
- concentration exacte en soluté (voir le début du paragraphe II.2.1.2).

Ces analyses n'ont pas été faites systématiquement sur tous les alliages mais seulement dans les cas litigieux (voir Annexe B). Les techniques utilisées sont :

- l'analyse micrographique avec ou sans attaque chimique pour révéler la structure et rechercher les inclusions ou une seconde phase.
- le dosage de l'oxygène et de l'azote par voie chimique et chromatographie (précision d'environ ± 50 ppm en poids).
- la spectrographie pour les impuretés métalliques résiduelles (pouvoir de détection d'environ 10 ppm en poids).
- le dosage de l'actinide par fluorescence X (précision de l'ordre de 1 à 10 %).
- le contrôle d'homogénéité macroscopique par prélèvement de plusieurs échantillons du même alliage pour s'assurer de la reproductivité des mesures de susceptibilité.
- le contrôle de l'homogénéité microscopique et de la concentration locale par analyse à la microsonde de Castaing.

I.2 Les mesures

I.2.1 Intérêt des mesures de susceptibilité magnétique

Cette étude constituant une première investigation, il a semblé préférable de passer en revue tous les alliages disponibles à l'aide d'une seule technique de mesure plutôt que de multiplier les observations sur un alliage particulier. Ce procédé a l'avantage de permettre une approche globale du problème mais interdit toute affirmation définitive.

HILL et al. [1,2,3,4] s'étant intéressés à la résistivité électrique de ces alliages, nous nous sommes orientés vers les mesures de susceptibilité magnétique. Cette méthode macroscopique fait agir sur l'alliage un champ magnétique continu qui peut être aussi faible que l'on veut. D'une part ce champ excite (au premier ordre) les états de bande de la

matrice qui sont au niveau de Fermi ; on obtient donc des renseignements sur le magnétisme de bande de l'alliage et par conséquent sur la perturbation éventuelle de la bande due à la substitution par l'actinide. D'autre part, si les niveaux électroniques des couches incomplètes des actinides en solution sont découplés magnétiquement, leur population obéissant à une statistique de Boltzman dépendra de la température et les actinides pourront apporter une contribution locale à la susceptibilité qui renseignera sur leur structure électronique dans la solution solide.

Les variations d'une telle susceptibilité étant très fortes à basse température, les mesures ont été faites entre 4 et 300 K. Bien entendu ces deux composantes ne sont pas les seules à fournir la susceptibilité globale (voir paragraphe III.1.1) et il faudra être très prudents dans les interprétations, en l'absence d'informations complémentaires qui pourraient donner d'autres mesures telles que, au premier rang, la chaleur spécifique à basse température.

I.2.2 Description de la technique [24]

On utilise la méthode de Faraday. Le principe consiste à mesurer à l'aide d'une balance la force magnétique produite sur l'échantillon par un champ H tel que la force soit uniforme dans tout le volume de l'échantillon (figuré I.1). La force est verticale et égale à $f = \chi H dH/dx$. Les pôles de Faraday assurent une homogénéité de $H dH/dx$ sur environ 1 cm^3 . Dans ces conditions un simple étalonnage permet de calculer la susceptibilité paramagnétique χ de l'échantillon en fonction de la force mesurée. La force est mesurée par l'intermédiaire de la tension électrique nécessaire pour maintenir électromagnétiquement le fléau de la balance en équilibre ; cette tension est directement proportionnelle à la force. Le champ magnétique appliqué à l'échantillon peut monter jusqu'à 14 K gauss.

Un problème posé par un tel montage est dû au volume très restreint d'homogénéité du champ. L'échantillon est suspendu à la balance par un fil de cuivre d'environ 50 cm de long. La dilatation thermique de ce fil pour un intervalle de 300° et aux basses températures où le coefficient de dilatation diminue très vite n'a pratiquement pas d'influence

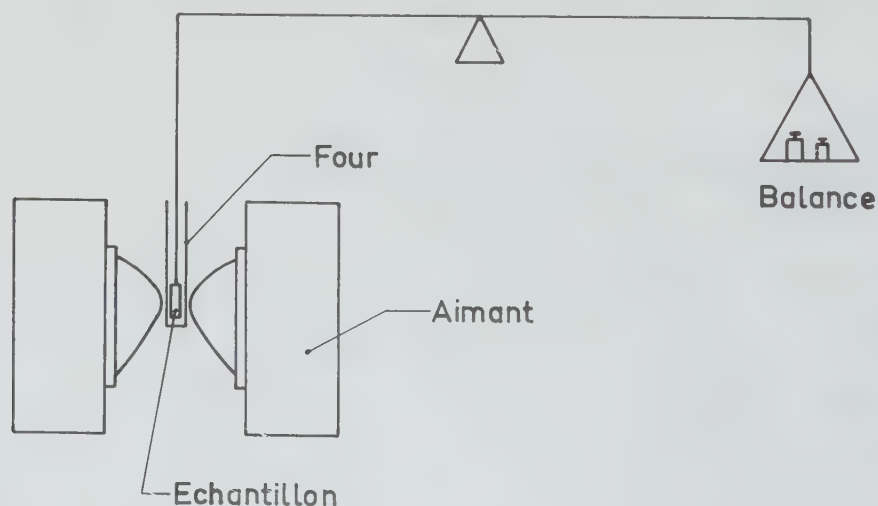


Figure I.1 - Schéma de principe de la balance magnétique

(le déplacement de l'échantillon est d'environ 0.1 mm). Pour être certain du bon positionnement de l'échantillon, il faut que celui-ci ait une longueur inférieure à 1 cm et déplacer verticalement l'aimant pour utiliser la zone de force maximum.

Le montage cryogénique a été conçu pour pouvoir travailler sous vide ou sous atmosphère d'hélium contrôlée afin d'assurer les contacts thermiques. La balance est placée dans une enceinte à vide prolongée par une canne d'aluminium dans laquelle pend l'échantillon. Cette canne plonge dans un cryostat à hélium liquide dont la partie inférieure est une queue passant dans l'entrefer de l'aimant. L'échantillon est entouré d'une canne en aluminium terminée par un enroulement chauffant de $2000\ \Omega$ tourné sur du cuivre. Les spires de l'enroulement sont très serrées pour obtenir une température homogène. La hauteur du four est de 10 cm environ et l'échantillon se trouve au centre. Dans une gouttière et sous les spires passe une gaine d'alumine servant de canal à un thermocouple or-fer-chromel. Ce thermocouple émerge au centre de la canne à environ 5 mm de l'échantillon. Des essais ont prouvé qu'il n'existait pas de gradient de température supérieur à 1 degré sur une longueur de 2 cm le long du four. Une lampe placée au fond de la canne permet de voir l'échantillon et de s'assurer qu'il se balance librement. Il faut remarquer enfin que la présence de l'enroulement et des cannes ne perturbe pas la zone de champ homogène.

Pour l'étalonnage, on utilise un échantillon de platine pur dont la susceptibilité varie peu avec la température et vaut 1.03×10^{-6} uem à 10^{-3} près, à 293 K.

En supposant les conditions d'homogénéité du champ parfaitement réalisées et étant donné que la reproductibilité de l'intensité du courant de l'aimant est réglée à 10^{-4} près, on peut espérer que la précision des mesures $\Delta\chi/\chi = 2\ \Delta f/f$ soit environ, dans les meilleures conditions, 1 % pour une force magnétique de 1 mg, ce qui correspond à nos conditions expérimentales.

En ce qui concerne la susceptibilité molaire, la mesure de la masse de l'échantillon n'affecte pas en soi cette précision, mais d'autres facteurs entrent en jeu :

- présence d'oxyde ou d'impuretés ferromagnétiques.

En général, un très grand soin dans l'élaboration de l'échantillon et un décapage efficace de surface permettent de l'éviter. Si cet oxyde ou des impuretés magnétiques sont situées dans la masse de l'échantillon, des corrections s'imposent. Dans le cas d'impuretés couplées magnétiquement, il est indispensable de faire une étude en champ variable de la susceptibilité globale : si M_s est le moment à saturation des impuretés ferromagnétiques pour 1 atg. d'alliage, la susceptibilité globale est :

$$\chi = \chi_o + \frac{M_s}{H} \text{ pour } H \text{ assez grand}$$

Ainsi, mesurant χ en fonction de $1/H$ et en extrapolant aux champs infinis on peut déterminer la susceptibilité magnétique effective de l'alliage. Une étude en champ variable, même succincte a toujours été faite à 4 et 300 K.

Un enregistrement continu de la susceptibilité en fonction de la température avec un chauffage à vitesse réglable permet d'obtenir une bonne image de la courbe $\chi(T)$. Le poids de l'échantillon pouvant varier avec la température (condensations atmosphériques), le champ

est coupé périodiquement pour tracer la ligne de base.

Le travail sur les éléments radioactifs que sont les actinides impose presque toujours une élaboration et un usinage en boîte à gants. Pour être sortis à l'air libre les échantillons doivent être soigneusement décontaminés et placés en container. Comme ces échantillons sont sous forme métallique et peu chargés en éléments radioactifs un container léger suffit. Nous avons utilisé des containers en vynile fin hermétiquement soudés. La susceptibilité du vynile a été mesurée et peut être considérée comme nulle à la précision des mesures. De toutes façons, la comparaison des alliages est faite avec les métaux purs placés sous vynile dans les mêmes conditions.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET LEUR ANALYSE

Dans cette partie, nous donnons les résultats des mesures de susceptibilité magnétique faites sur chaque série d'alliages en les accompagnant d'une analyse et d'une discussion spécifique. Le premier paragraphe est consacré aux alliages du groupe IV : ThPu, ZrPu, TiPu, le second aux alliages du groupe III, alliages d'yttrium, ScPu et LaPu. On a placé en annexe l'étude des alliages qui n'ont pas donné de solutions solides homogènes; les conclusions de cette étude apportent malgré tout quelques arguments à la discussion générale.

Pour décider de la présence de moments localisés on procède à l'analyse de courbes $\chi(T)$ en loi de Curie Weiss $\chi = C / (T + \theta_p)$ en supposant que la constante de Curie C et la température de couplage θ_p sont effectivement des constantes. Or, comme nous le verrons, les moments localisés dans les alliages étudiés sont toujours issus de résonances qui impliquent des états collectifs. Ces états font l'objet d'un nombre considérable d'études théoriques [8] qui sont loin d'aboutir et, en particulier, les lois de susceptibilités sont mal connues. Les moments magnétiques donnés ici ne sont donc que des moments "effectifs".

II.1 Matrices du groupe IV

II.1.1 ThPu

Le diagramme de phases [9] semble favorable à une miscibilité du plutonium dans le thorium. En fait, les alliages à 1 at %, 5 at % et 35 at % étaient monophasés et homogènes. Un alliage à 50 at % était par contre biphasé (phase ζ). Le thorium utilisé est élaboré par le procédé Van Arkel et donc de bonne pureté (~ 99.98 %) avec seulement 23 ppm en poids de fer.

Cette pureté est confirmée, en ce qui concerne les impuretés magnétiques, par la susceptibilité qui ne donne pas de "queue" à 4 K. La susceptibilité du thorium pur (figure II.1) est en accord avec les valeurs déjà publiées [25]; elle décroît légèrement quand la température baisse, de 102.10^{-6} uem atg⁻¹ à 300 K jusqu'à 94.10^{-6} uem atg⁻¹ à 4 K.

La susceptibilité de l'alliage à 1 at % de plutonium est confondue avec celle du thorium pur entre 4 et 300 K. Pour 5 at %, on obtient 128.10^{-6} uem atg⁻¹ à 300 K et 135 à 4 K.

Ceci exclut la présence de moments localisés avec un couplage de Weiss qui ne soit pas excessif, ce qui est en accord avec les mesures de résistivité de ELLIOT et HILL [2]. En fait, le changement de pente de $\chi(T)$ doit être attribué à une modification de la distribution des états au niveau de Fermi. De même, la susceptibilité de l'alliage à 35 at % augmente un peu quand la température décroît. En fonction de la concentration, les susceptibilités à 300 K sont très voisines de ce que donnerait une variation linéaire entre le thorium et le plutonium (figure II.2).

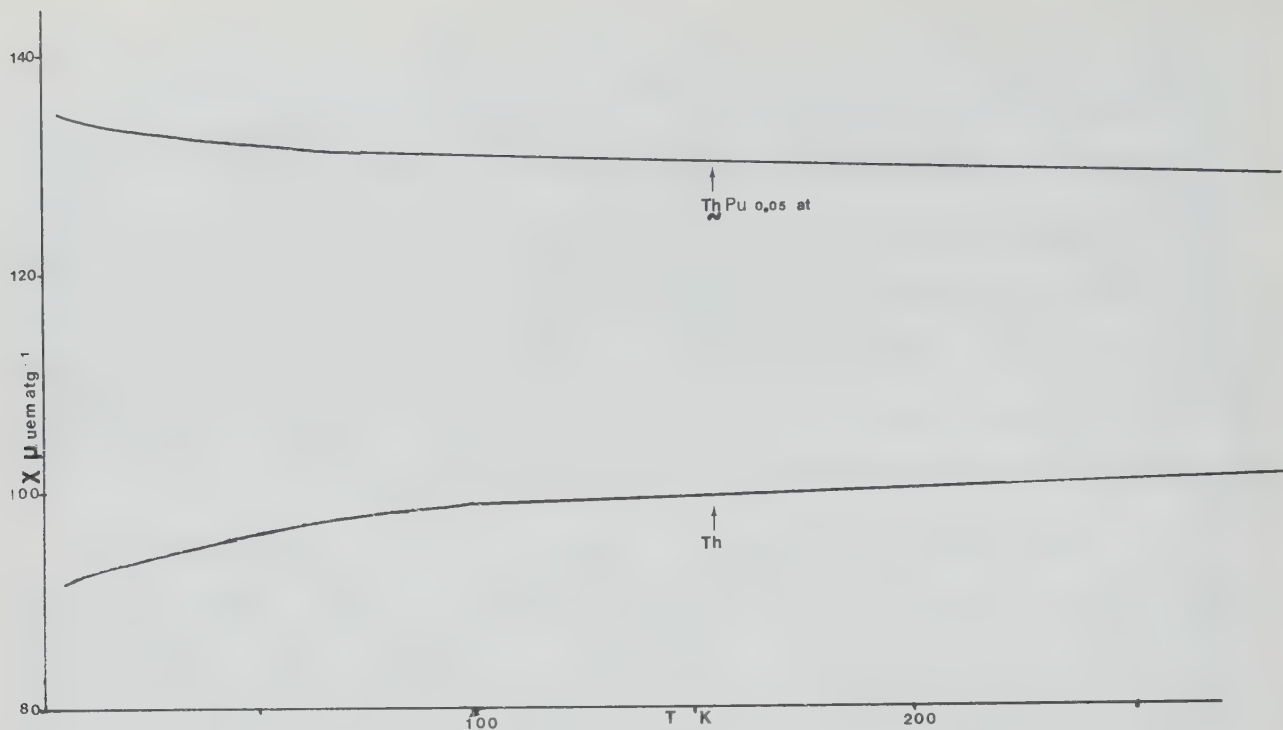


Figure II.1 - Susceptibilité magnétique du thorium (confondue avec celle de ThPu 1 at %) et de ThPu 5 at %.

II.1.2 ZrPu

Malgré le changement de phase $\beta \rightarrow \alpha$ [27] au cours du refroidissement, nous avons pu utiliser des alliages monophasés à 0.11, 1.16, 6.32 et 7.74 at %. Les analyses (micrographie) montrent une structure régulière typique de bonnes solutions solides homogènes, contrairement aux alliages ZrU (voir A.1). La dilution est ici plus favorable puisque la phase α retient jusqu'à 10 at % de plutonium en solution.

Nous obtenons pour le zirconium pur une susceptibilité en parfait accord avec les valeurs de COLLINGS [28] : comme celles du titane et du thorium, qui appartiennent aussi au groupe IV, la susceptibilité du zirconium décroît quand la température baisse (figure II.3). Elle vaut $115 \cdot 10^{-6}$ uem atg $^{-1}$ à 300 K et suit la loi $\chi = 103 + 0.04 T$ en 10^{-6} uem atg $^{-1}$, à quoi il faut ajouter une queue de Curie $32/T$ 10^{-6} uem atg $^{-1}$ qui peut être attribuée aux quelques 200 ppm de fer et de nickel en solution.

L'effet du plutonium est qualitativement comparable à ce qu'il est dans ThPu (figures II.3 et II.4), mais nettement plus fort : la substitution de plutonium augmente la susceptibilité ($\Delta\chi = 5 \cdot 10^{-6}$ uem atg $^{-1}$ pour 0.11 at %, soit $45 \cdot 10^{-6}$ uem atg $^{-1}$ at % $^{-1}$) et fait passer la pente de $\chi(T)$ progressivement à des valeurs négatives ; par exemple, la susceptibilité de ZrPu 7.74 at % suit la loi $\chi = 188 - 0.04 T + 32/T$ au 10^{-6} uem atg $^{-1}$ (voir figure II.5).

Nous pouvons affirmer qu'aucun terme de Curie-Weiss n'entre dans l'analyse et que le plutonium ne porte pas de moments localisés. Comme HILL a observé un minimum de résistivité à basse température [2,3] dans ZrPu et que l'on pouvait attribuer cette propriété à la présence de moments localisés, nous avons pensé que les alliages étudiés ici n'étaient

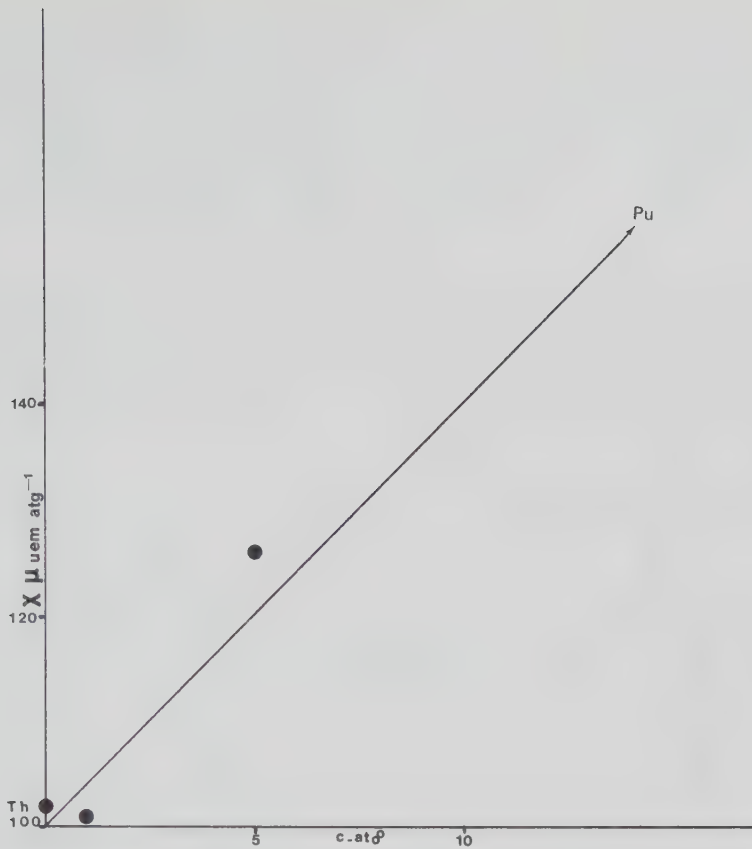


Figure II.2 - Susceptibilité magnétique des alliages ThPu à 300 K. La droite tracée relie les susceptibilités du thorium et du plutonium.

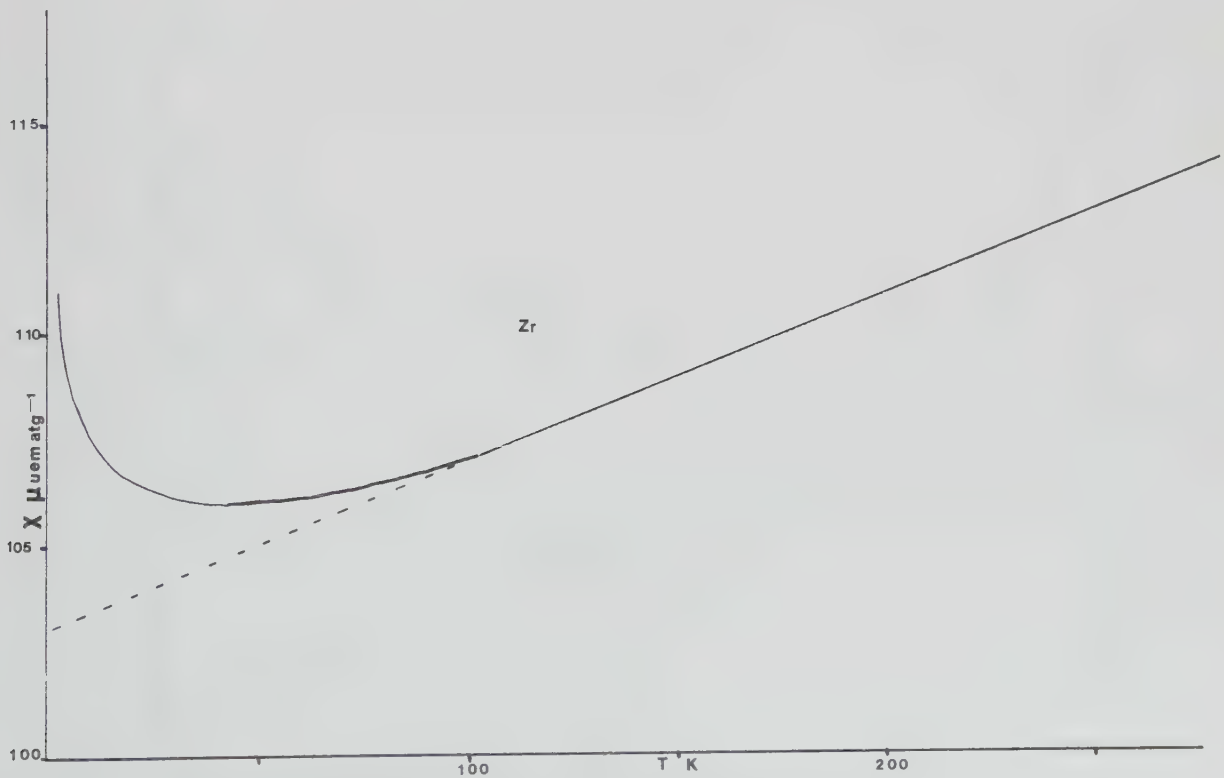


Figure II.3 - Susceptibilité magnétique du zirconium. Elle suit la loi :
 $\chi = 103 + 0.04 T + 32/T$ en $10^{-6} \text{ uem atg}^{-1}$.

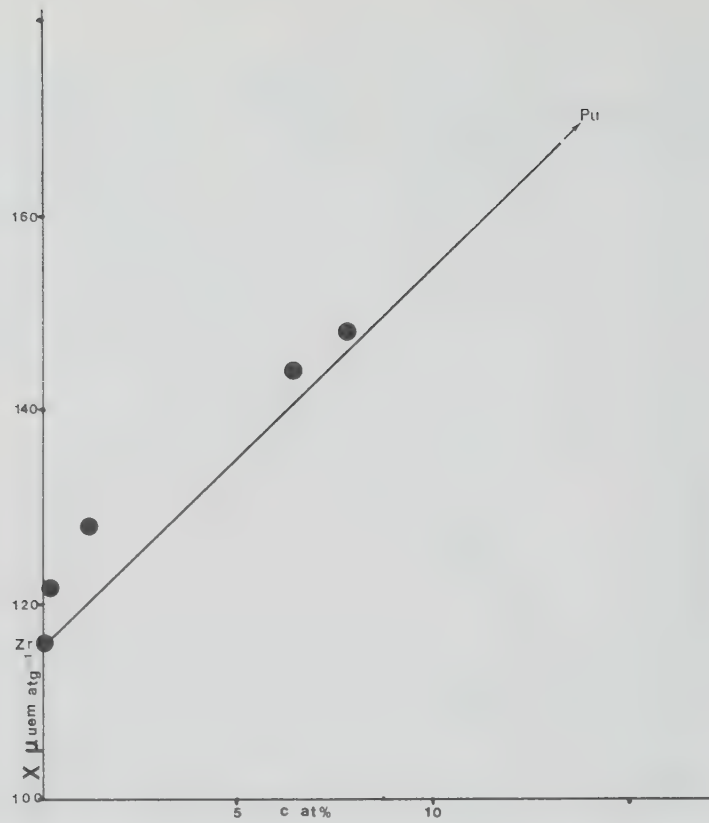


Figure II.4 - Susceptibilité magnétique des alliages ZrPu à 300 K. La droite tracée relie les susceptibilités du zirconium et du plutonium.

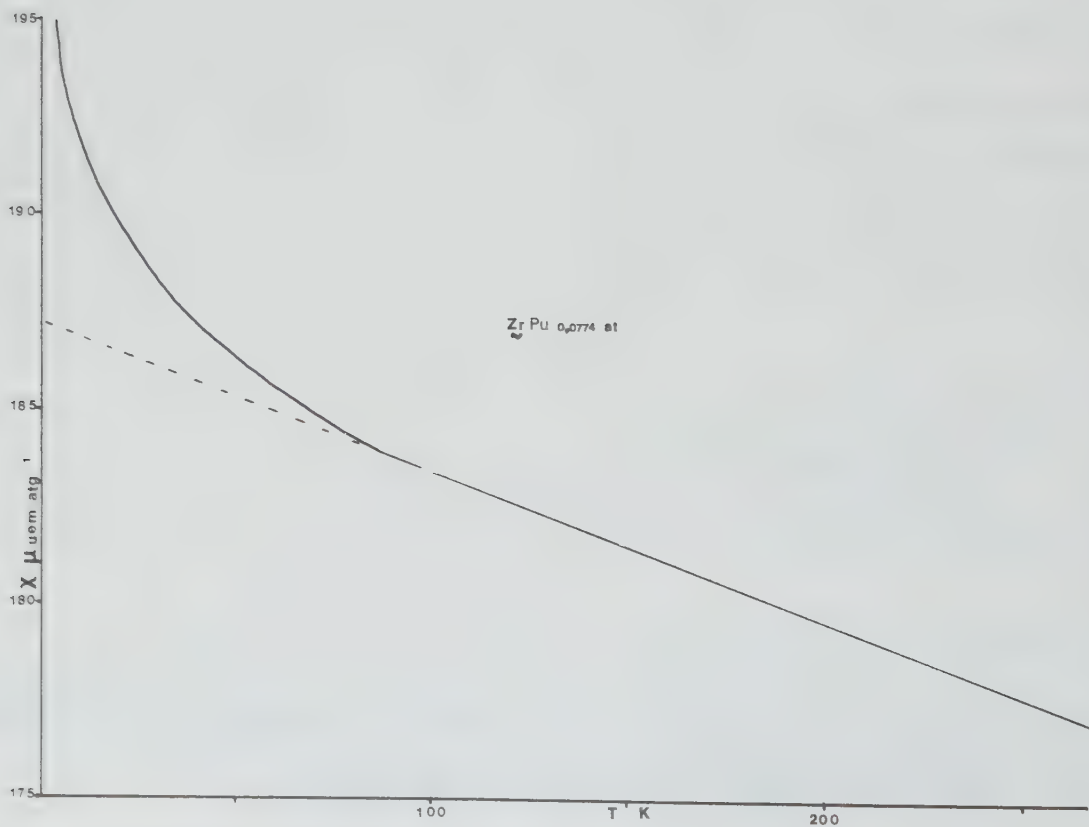


Figure II.5 - Susceptibilité magnétique de ZrPu 7.74 at %. Elle suit la loi : $\chi = 103 - 0.04 T + 32/T$

pas vraiment des solutions solides et que les effets de paires masquaient les moments magnétiques. On a donc recuit les échantillons à 6.3 et 7.7 at % en phase α et fait une trempe rapide. La susceptibilité n'a pas été modifiée par ce traitement et il est probable que la configuration magnétique du plutonium dans $\underline{\text{ZrPu}}$ α , pour le moins, un temps de vie qui ne permet pas de la détecter par application d'un champ magnétique.

II.1.3 $\underline{\text{TiPu}}$

On se heurte ici à une solubilité peu favorable [9]. Néanmoins il a été possible de retenir 0.06 at % de plutonium en solution monophasée dans $\text{Ti}\alpha$. La première concentration étant trop faible pour être observable en mesure de susceptibilité, il a fallu se contenter d'une seule concentration.

On a utilisé du titane pur (99,97 %) contenant 150 ppm de fer. Sa susceptibilité décroît quand la température baisse et est en accord avec les résultats de Collings [28] ($154 \cdot 10^{-6} \text{ uem atg}^{-1}$ à 300 K) (figure II.6).

Les alliages $\underline{\text{TiPu}}$ et $\underline{\text{ZrPu}}$ sont assez comparables et pourtant les mesures de susceptibilité conduisent à des résultats radicalement différents. Au lieu d'augmenter comme dans $\underline{\text{ZrPu}}$, la susceptibilité baisse par substitution de plutonium dans le titane (figure II.7). Autrement le comportement en fonction de la température est le même et se traduit par une pente de $\chi(T)$ moins forte dans l'alliage que dans le métal pur. La chute initiale de susceptibilité comptée pour 1 at % de plutonium est de $20 \cdot 10^{-6} \text{ uem atg}^{-1}$.

En accord avec les mesures de résistivité de ELLIOTT et HILL [3], le plutonium ne semble pas magnétique dans $\underline{\text{TiPu}}$.

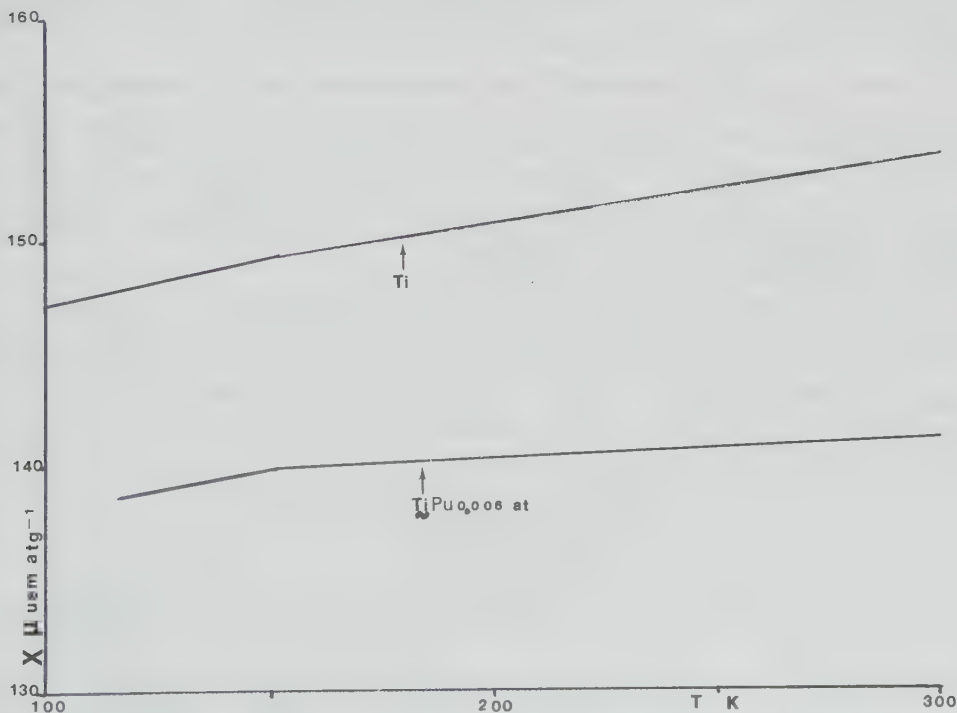


Figure II.6 - Susceptibilité magnétique du titane (et du $\underline{\text{TiPu}}$ 0.06 at % confondue) et de $\underline{\text{TiPu}}$ 0.6 at %.

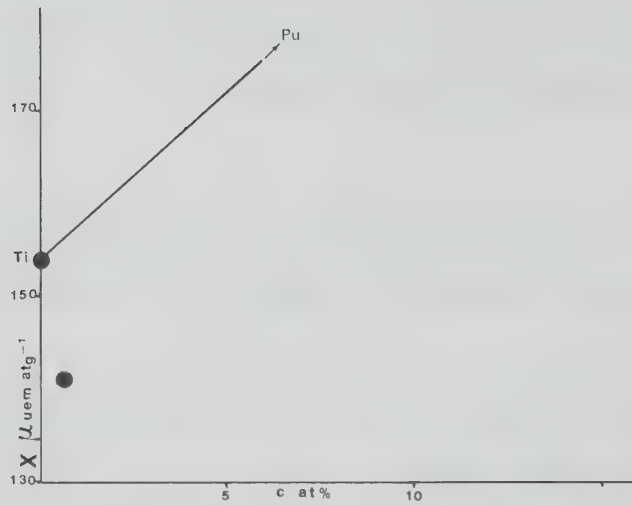


Figure II.7 - Susceptibilité magnétique des alliages TiPu à 300 K. La droite tracée relie les susceptibilités du titane et du plutonium.

II.2 Matrices du groupe III

II.2.1 Les alliages d'yttrium

On peut d'après les diagrammes [9] dissoudre jusqu'à 45 at % de thorium ou 8 at % de plutonium à la température ordinaire dans l'yttrium. L'uranium y est peu soluble (voir A.1) mais comme l'expérience a prouvé que l'on pouvait obtenir des solutions solides homogènes YNp, du moins jusqu'à une concentration de 4.3 at %, on dispose d'une série qui permet d'étudier divers actinides en solution dans une même matrice.

La matrice yttrium, elle-même, est intéressante dans la mesure où il s'agit d'un élément relativement simple ne comportant qu'un électron 4 d qui ne peut donner dans le métal une bande d trop affirmée : il ne semble pas y avoir au voisinage du niveau de Fermi des variations importantes de la densité d'états si l'on se réfère à la susceptibilité qui est pratiquement indépendante de la température.

L'yttrium utilisé ici est plus pur que celui des alliages YU (voir A.1) en ce qui concerne l'oxygène inclus et il est dépourvu d'oxyde. Les impuretés métalliques sont cependant en aussi grande quantité et provoquent la même queue de susceptibilité à basse température. La susceptibilité suit la loi $\chi = 172 + 904/T$ en 10^{-6} uem atg $^{-1}$ et est donc indépendante de la température si l'on retranche l'effet des impuretés parasites ; sa valeur est un peu inférieure à celle donnée par CHECHERNIKOV et al [29].

L'essentiel des résultats obtenus est :

- l'absence de moments localisés sur le thorium et le plutonium, mais apparition de moments définis pour le neptunium.
- la présence d'un terme, indépendant de la température, variant de la même façon pour les trois alliages en fonction de la concentration.

II.2.1.1 YTh

On pense généralement que le thorium ne possède pas d'électron 5 f, à l'état libre, métallique ou ionique ; d'autre part, c'est un élément du groupe IV et l'yttrium appartient au groupe III. La substitution ne devrait donc normalement entraîner que de faibles effets. L'expérience met, au contraire, en évidence la plus importante modification de susceptibilité (figure II.8) enregistrée pour un alliage non magnétique : la substitution de 2.3 at % de thorium provoque une augmentation de 67.10^{-6} uem atg⁻¹ à 300 K, soit près de 40 % de la susceptibilité de l'yttrium.

Cet effet se sature très vite, car une concentration de 3.6 at % conduit à la même valeur. Un alliage à 0.89 at % a une susceptibilité supérieure à celle de l'yttrium de 2.10^{-6} uem atg⁻¹ seulement (mais la concentration n'a pas été vérifiée pour cet échantillon et il se peut que l'on ait perdu du thorium à l'élaboration). Si l'on remarque que la susceptibilité du thorium (101.10^{-6} uem atg⁻¹) est inférieure à celle de l'yttrium (175.10^{-6} uem atg⁻¹) on ne peut attribuer la forte augmentation de susceptibilité qu'à un phénomène de dilution. La concentration de l'alliage à 2.3 at % a été vérifiée par analyse (fluorescence X). Un alliage ternaire YThPu contenant 2.8 at % de thorium et 2.8 at % de plutonium a donné une susceptibilité nettement supérieure à celle de YPu à 2.8 at %, alors que si on introduit du scandium au lieu de thorium dans YPu, la susceptibilité ne change pratiquement pas. Ceci confirme la forte susceptibilité de YTh.

Cet alliage YThPu présente une certaine augmentation de susceptibilité à basse température : χ alliage - χ yttrium = 43.10^{-6} uem atg⁻¹ à 300 K, 54 à 50 K et 82 à 4 K. Cet effet est dû au plutonium, comme nous allons le voir pour YPu.

Malgré la forte susceptibilité observée pour YTh, il n'y a pas de découplage magnétique net puisque la différence entre yttrium et YTh reste constante entre 4 et 300 K.

II.2.1.2 YPu

On a élaboré les alliages YPu suivants : 0.81 at %, 0.87 at %, 1.16 at %, 1.46 at %, 2.20 at %, 2.66 at %, 3.32 at %, 5 at %, 7.54 at %.

Plusieurs analyses de teneur ont été faites après élaboration : les alliages à 3.32 at %, 2.66 at % et 0.81 at % ont respectivement une concentration effective de 2.94 at %, 2.44 at % et 0.67 at %. Il y a donc systématiquement une perte de l'ordre de 10 % de plutonium au cours de la fusion, probablement due à la grande différence de température de fusion des constituants. On peut penser que cet effet se reproduit dans la plupart de nos alliages et qu'une correction de l'ordre de 10 % sur les concentrations est conseillée pour exploiter la valeur absolue des résultats. Comme une telle correction ne touche ni l'allure des courbes ni celle des phénomènes, il n'en est pas tenu compte ici.

Le comportement des alliages YPu est analogue à celui de YTh : même variation de la susceptibilité en fonction de la concentration (figure II.9) : on observe une augmentation linéaire jusqu'à 2 at % de 15.10^{-6} uem atg⁻¹ pour 1 at % de substitution soit une variation de 8.5 % pour 1 at %. Cette valeur est voisine des 12 % de YTh.

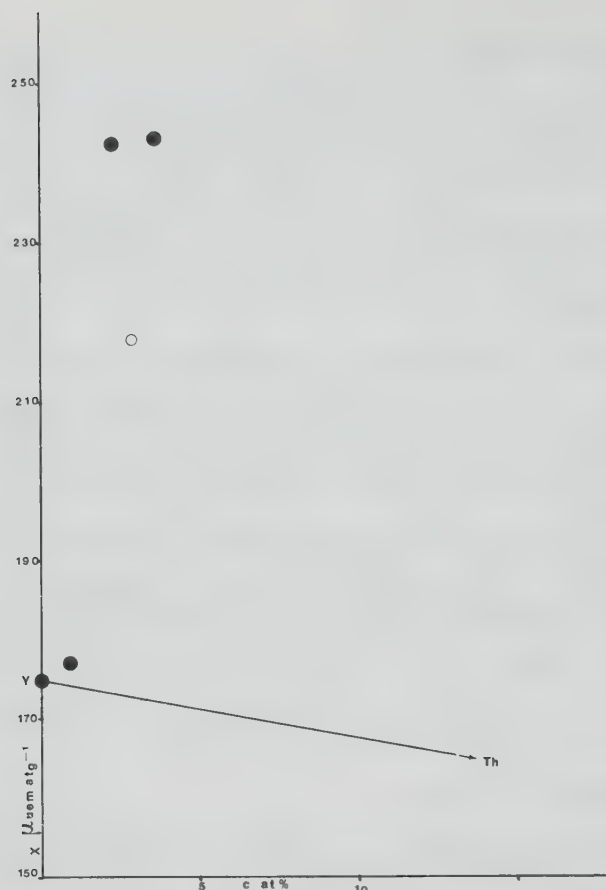


Figure II.8 - Susceptibilité magnétique des alliages $\underline{\text{YTh}}$ à 300 K. La droite tracée relie les susceptibilités de l'yttrium et du thorium. Le cercle clair donne la susceptibilité à 300 K de l'alliage $\underline{\text{YThPu}}$ avec 2.8 at % de thorium et de plutonium.

De même que $\underline{\text{YThPu}}$, $\underline{\text{YPu}}$ présente une différence de susceptibilité $\Delta\chi$ entre alliage et matrice pure qui est plus forte à 4 K qu'à 300 K :

T \ C%	1.16	2.2	5	7.54
4 K	35	57	52	58
300 K	15	28	18	32

($\Delta\chi$ en 10^{-6} uem atg $^{-1}$)

Ces variations ne permettent pas une analyse suivant une loi de Curie-Weiss avec des moments par atome et des températures de couplage raisonnables et indépendants de la concentration.

Il semble plus probable que l'augmentation de $\Delta\chi$ à basse température soit due à la déformation de bande provoquée par une résonance des états 5 f au niveau de Fermi : la distribution de Fermi agissant sur le pic de résonance donne une susceptibilité qui décroît

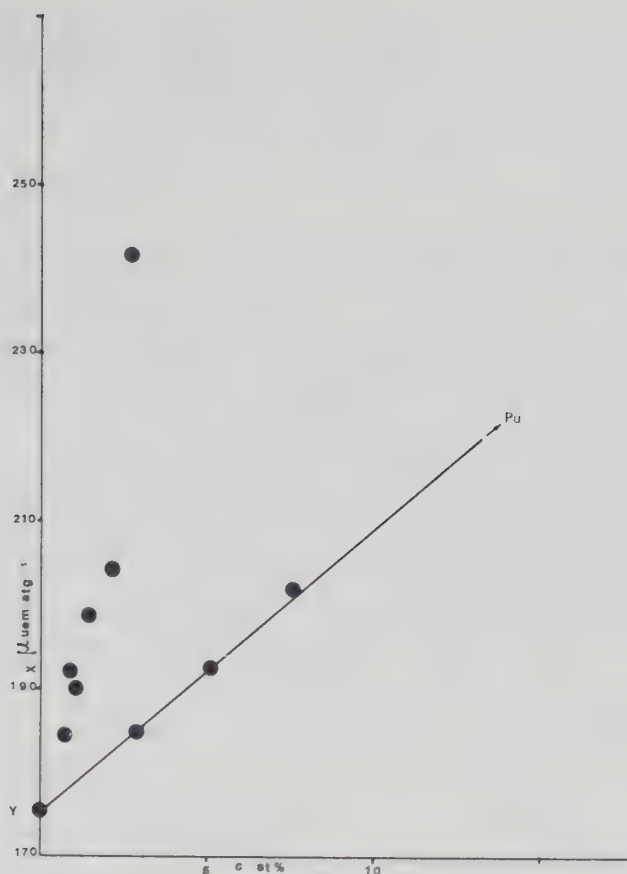


Figure II.9 - Susceptibilité magnétique des alliages $\underline{\text{Y}}\text{Pu}$ à 300 K. La droite tracée relie les susceptibilités de l'yttrium et du plutonium.

quand la température augmente, sans qu'il soit besoin d'invoquer un découplage magnétique de la résonance. L'absence de magnétisme dans $\underline{\text{Y}}\text{Pu}$ est en accord avec les mesures de résistivité de ELLIOTT et HILL [2].

II.2.1.3 $\underline{\text{Y}}\text{Np}$

En l'absence de diagramme de phase, nous avons dû nous assurer de la solubilité du neptunium dans l'yttrium. Une analyse à la microsonde a révélé une parfaite homogénéité dans l'alliage le plus chargé (4.3 at %).

Les alliages $\underline{\text{Y}}\text{Np}$ à 2.1 at % et 4.3 at % ont une susceptibilité (figure II.10) qui se déduit de celle de l'yttrium par simple addition d'un terme de Curie ($\theta_p = 0 \pm 1$ K) avec respectivement des moments de $1.70 \pm 0.006 \mu\beta$ et $1.61 \pm 0.1 \mu\beta$ par atome de neptunium ; il y a de plus un terme indépendant de la température qui vaut respectivement $26 \pm 1 \cdot 10^{-6}$ uem atg $^{-1}$ et $32 \pm 7 \cdot 10^{-6}$ uem atg $^{-1}$. L'alliage le moins concentré (1.4 at %) présente une anomalie à 40 K sous forme d'un pic de susceptibilité. Ceci doit être dû à la présence soit d'oxyde NpO_2 antiferromagnétique ($T_N = 30$ K), soit d'un autre composé magnétique obtenu par un défaut d'élaboration. Entre 300 K et 45 K l'écart de susceptibilité à l'yttrium s'analyse en $\Delta\chi(T) = 1500/(T+40) + 3800/T + 15$. Entre 4 K et 30 K on a une loi de Curie $\Delta\chi = 3800/T + 15$. Ceci nous permet d'attribuer un moment de $1.70 \mu\beta$ à 0.95 at % de Np resté

en solution et un moment de $2.11 \mu\beta$ aux 0.45 at % qui se sont couplés d'une façon ou d'une autre (configuration $5f^4$). Il semble donc que le moment par atome de neptunium soit constant et égal à $1.70 \mu\beta$ avec un couplage nul ($\theta_p = 0$ K).

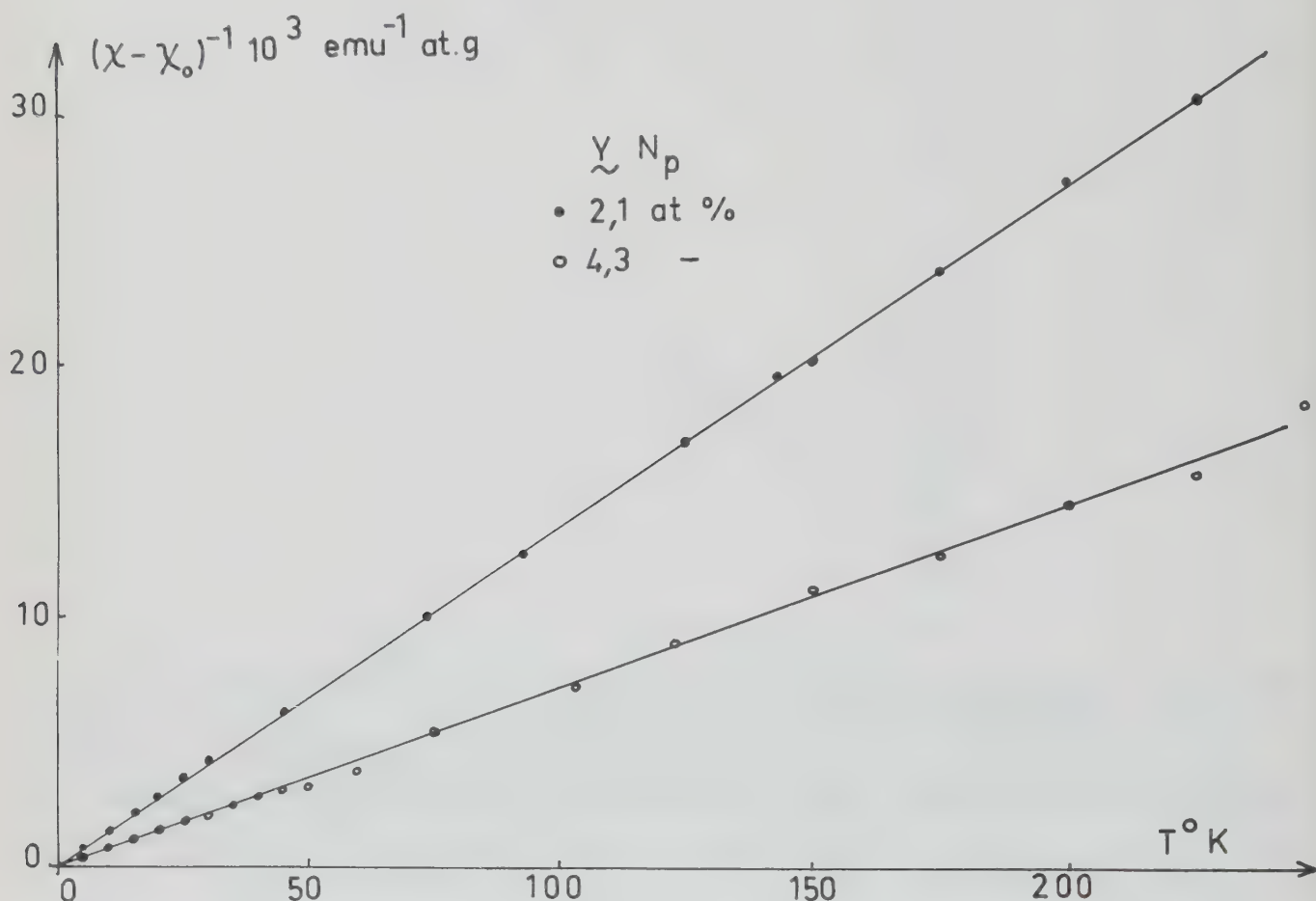


Figure II.10 - Inverse de la susceptibilité des alliages $\underline{Y}Np$ qui met en évidence une loi de Curie parfaite.

II.2.2 $\underline{ScPu}$

La susceptibilité du scandium pur pose de nombreux problèmes [30, 31, 32] ; d'abord parce que de très faibles quantités d'impuretés non magnétiques la modifient considérablement [31, 33, 34], ensuite parce que même après correction de l'effet des impuretés, elle varie fortement en fonction de la température [32, 33, 34, 35, 36]. Il est donc essentiel de bien connaître la susceptibilité du métal de base avant d'y dissoudre le plutonium. Le métal de base utilisé ici présente une susceptibilité de $265 \cdot 10^{-6}$ uem atg $^{-1}$ à 300 K, $305 \cdot 10^{-6}$ uem atg $^{-1}$ à 100 K et de $348 \cdot 10^{-6}$ uem atg $^{-1}$ à 4 K. Ces valeurs à 300 K et 100 K sont en accord avec celles de CHECKERNIKOV [35] qui sont considérées comme très proches de celles du scandium de pureté idéale. D'ailleurs le scandium utilisé ici était relativement pur (99.9 %) ; nous en donnons l'analyse en ppm poids :

Al	Ca	Dy	Gd	Fe	La	Si	Tm	Y	Yb
<100	<200	<100	<100	<200	<100	<200	<100	<100	<100

D'autre part, on observe une variation de $\chi(T)$ (figure II.11) caractéristique des bandes étroites et que l'on retrouve dans le lanthane : une partie haute température (100 à 300 K) où χ varie presque linéairement en fonction de la température ; une bosse d'allure parabolique qui se développe vers 100 K et enfin une petite queue entre 10 et 4 K due sans doute aux impuretés magnétiques résiduelles.

L'addition de plutonium abaisse la susceptibilité sur toute l'échelle de température (figure II.12). Il est difficile de séparer les contributions à la bande et une éventuelle contribution locale du plutonium. Toutefois, un argument permet de penser, en accord avec les mesures de résistivité de ELLIOTT et HILL [2] que le plutonium ne porte pas de moment : l'écart négatif à la susceptibilité du scandium ne fait qu'augmenter de 300 à 4 K ; cet écart se résume en un changement de pente dans la partie quasi linéaire (300 - 50 K) et en la suppression de la bosse du scandium ; ces faits ont une interprétation physique et ne laissent pas la place à un terme de Curie-Weiss. Le tableau suivant et la figure II.13 les résument : $\Delta\chi$ est la différence de susceptibilité extrapolée linéairement à 0 K en 10^{-6} uem atg $^{-1}$ et Δa la variation de pente entre 100 et 300 K en 10^{-6} uem atg $^{-1}$ K $^{-1}$.

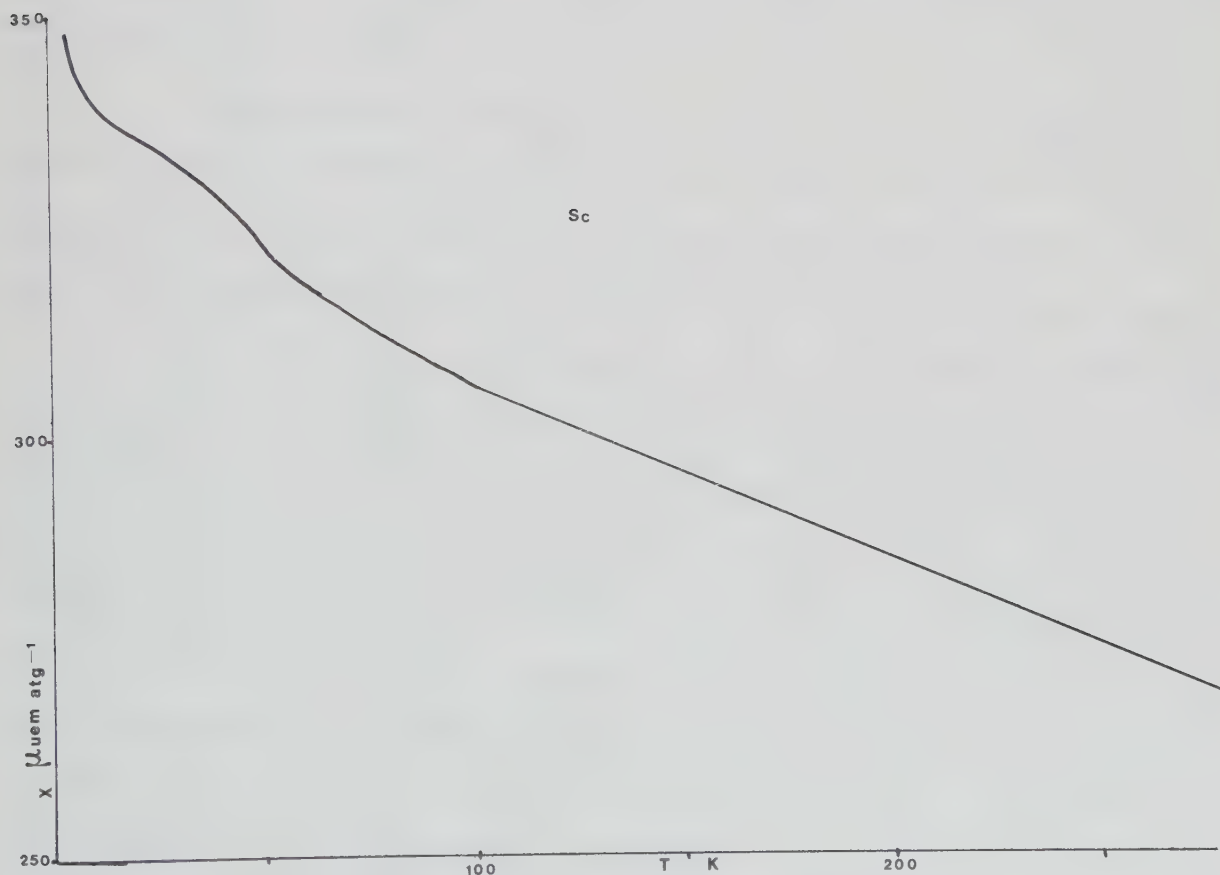


Figure II.11 - Susceptibilité magnétique du scandium pur.

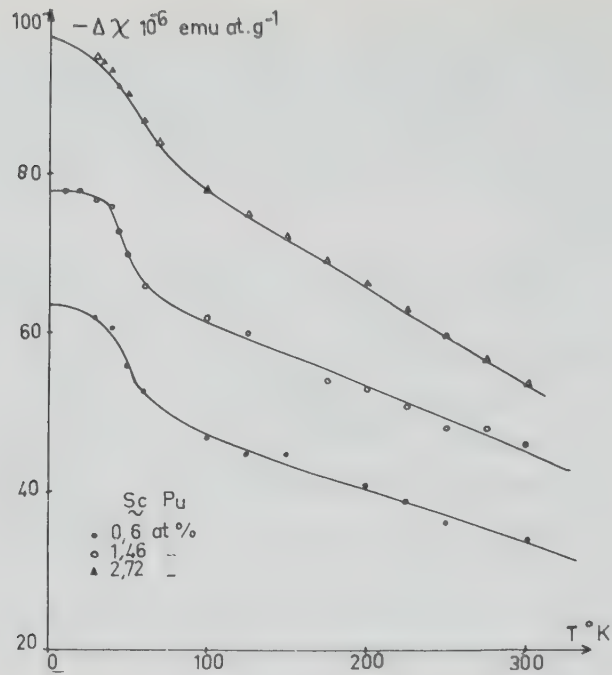


Figure II.12 - Différence de susceptibilité entre les alliages ScPu et le scandium pur. On note l'effacement de la "bosse" entre 100 et 4 K.

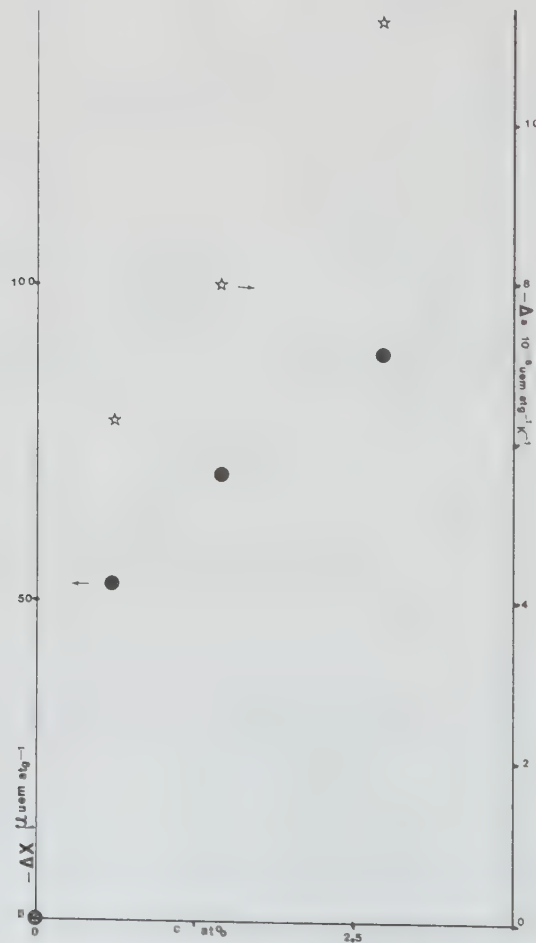


Figure II.13 - Différence de susceptibilité ($\Delta\chi$) entre les alliages ScPu et le scandium pur à 0 K (cercles) et différence des pentes de $\chi(T)$ (Δa) entre 100 et 300 K (étoiles)

C. at %	0.60	1.46	2.72
$\Delta\chi$	- 53	- 70	- 89
Δa	0.063	0.080	0.113

II. 2.3 LaPu

Le lanthane utilisé avait une pureté de 99.9 % ; en voici l'analyse en ppm poids :

Al	Ca	Fe	Mg	Si	Y	avec en plus des impuretés
100	<100	<100	<100	<50	<100	

de terres rares (< 1000 ppm au total). La faible queue de susceptibilité (7.10^{-6} uem atg⁻¹ entre 6 et 10 K) prouve que ces impuretés ne sont pas gênantes. D'autre part on observe bien le passage à l'état supraconducteur prévu à 6 K pour la phase cfc du lanthane [37]. Le lanthane présente en effet [9] une phase de haute température cfc qui dissout jusqu'à 20 at % de plutonium et une phase de basse température qui en retient très peu. Il faut donc conserver la phase cfc par trempe. L'élaboration a été faite par la même méthode que HILL et al [1] et la phase cfc a certainement été retenue ; pour s'en assurer, on a analysé à la microsonde l'un des alliages qui, malgré sa teneur élevée (11 at %), a révélé une parfaite homogénéité.

La susceptibilité du lanthane pur est de 112.10^{-6} uem atg⁻¹ à 300 K et 215.10^{-6} uem atg⁻¹ à 6 K avec une pente de $- 0.226.10^{-6}$ uem atg⁻¹ K⁻¹ entre 100 et 300 K, comparable à celle du scandium ($- 0.200.10^{-6}$ uem atg⁻¹ K⁻¹). Elle varie donc en fonction de la température de la même manière que celle du scandium avec un point d'inflexion à 100 K (figure II.14). On peut donc s'attendre à des similitudes entre ScPu et LaPu.

Mais les choses ici sont plus complexes : les mesures de résistivité de HILL et al [1] ont montré un minimum à basse température pour les alliages LaPu. Contrairement au cas de ZrPu, nous pensons qu'il peut être attribué à une contribution magnétique locale du plutonium, car la substitution du plutonium au lanthane augmente considérablement les "queues" de basse température ; les constantes de Curie correspondantes sont trop fortes pour provenir d'impuretés magnétiques parasites. D'autre part, nous avons observé que la substitution de 1.1 at % de plutonium repoussait au-dessous de 4 K la température de supraconductivité comme l'ont montré HILL et al [1, 4] et la chute de cette température est caractéristique de la présence d'impuretés magnétiques. Mettre en évidence le terme de Curie-Weiss correspondant est une opération délicate, car il faut tenir compte de la modification du magnétisme de bande dans les alliages. Nous proposons une analyse qui semble donner un bon ajustement des résultats : l'alliage à 1.1 at % qui suit une loi de Curie-Weiss avec un moment de $2.01 \mu\beta$, une température de couplage $\theta_p = - 62$ K et un terme indépendant de la température $\chi_0 = 109.10^{-6}$ uem atg⁻¹. Par référence au lanthane pur, on voit que le phénomène responsable de la pente de $\chi(T)$ a disparu pour 1 at % de substitution ; tout se passe

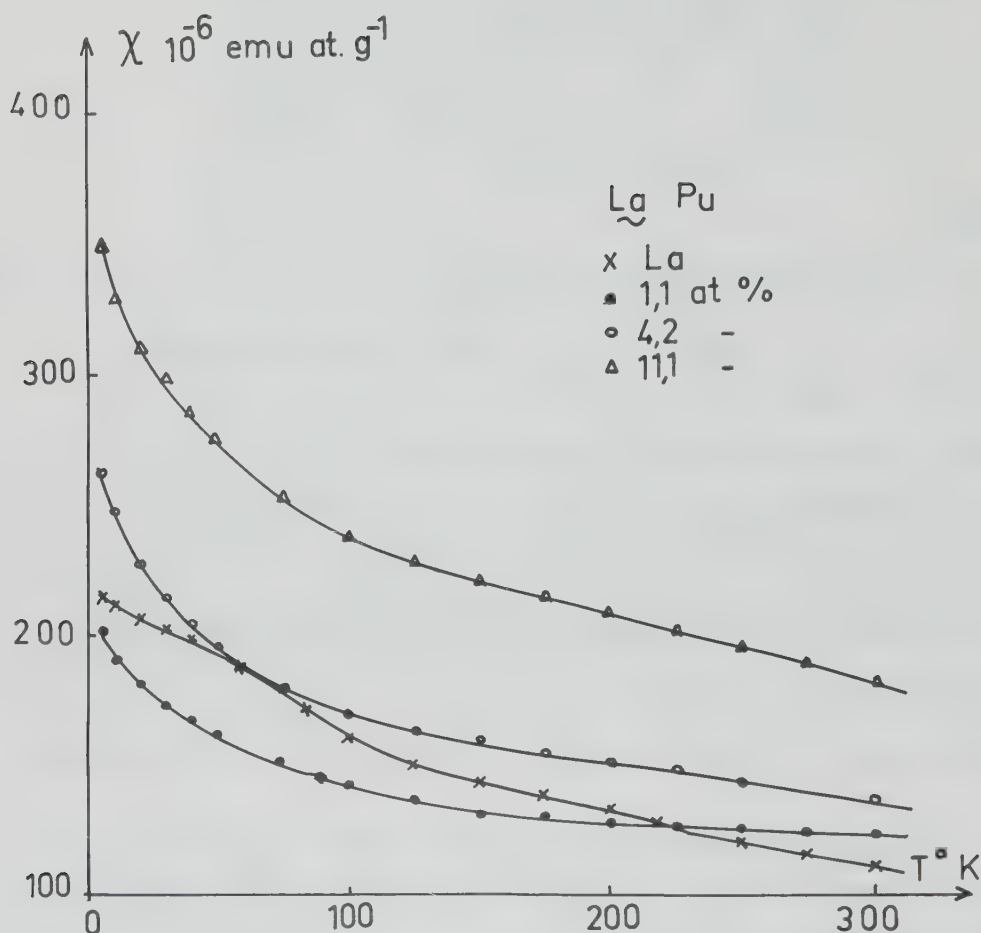


Figure II.14 - Susceptibilité du lanthane et des alliages LaPu. On note les queues de susceptibilité prouvant la présence de moments magnétiques

alors comme si la bande était plate et la substitution d'autres atomes de plutonium doit aussi se faire avec un $\chi_0 = 109 \cdot 10^{-6} \text{ uem atg}^{-1}$. On obtient en effet un bon ajustement pour l'alliage à 1.42 at % avec une loi de Curie-Weiss où le moment est $2.34 \mu\beta$, la température de couplage $\theta_p = -59 \text{ K}$ et $\chi_0 = 109 \cdot 10^{-6} \text{ uem atg}^{-1}$. Pour l'alliage à 11.1 at %, on trouve une loi de Curie-Weiss avec un moment nettement plus petit : $1.57 \mu\beta$, une bonne température de couplage plus grande : $\theta_p = -153 \text{ K}$ et toujours $\chi_0 = 109 \cdot 10^{-6} \text{ uem atg}^{-1}$. Cet alliage est très concentré et il est normal que le magnétisme diminue puisque le plutonium métallique n'est pas magnétique. Mais pour les deux premières concentrations, on a tout lieu de croire que les impuretés ne sont pas couplées directement puisque le moment par atome est pratiquement le même ($2.2 \mu\beta$) ainsi que le couplage indirect ($\theta_p = -60 \text{ K}$).

On peut donc conclure que le plutonium est bien magnétique dans LaPu et que la susceptibilité de bande (χ_0) subit, comme pour ScPu, une forte dépression : $\Delta\chi = -100 \cdot 10^{-6} \text{ uem atg}^{-1}$ pour 1.1 at %. Le tableau page suivante résume les résultats obtenus sur LaPu.

C (at %)	p ($\mu\beta$)	$-\theta_p$ (K)	$\Delta\chi$ ($10^{-6} \frac{\text{uem}}{\text{atg}^{-1}}$)
1.1	2.01	62	- 100
1.42	2.34	59	- 100
11.1	1.57	153	- 100

	Cu	Sc	Ti	Y	Zr	La	Th
Th		-		-			
U				+			+
Np		(-)		+		(+)	+
Pu	+	-	-	-	-	+	-

TABLEAU I - Récapitulatif des résultats de susceptibilité magnétique

Pour chaque alliage la présence (+) ou l'absence (-) de moments localisés est indiquée. En plus des résultats du chapitre II sont portés les résultats de l'annexe (YU, CuPu et ScNp) et ceux des autres auteurs (ScTh, ThU, LaNp, et ThNp).

	Cu	Sc	Ti	Y	Zr	La	Th
Th		+		+			
U				(+)			+
Np		(+)		+			+
Pu	+	-	-	+	+	-	+

TABLEAU II - Récapitulatif des résultats de susceptibilité magnétique.

Pour chaque alliage le signe du terme indépendant de la température :

$\Delta\chi = (\chi_{\text{alliage}} - \chi_{\text{matrice}} - \chi_{\text{Curie-Weiss}})$ est indiqué.

En plus des résultats du chapitre II sont portés les résultats de l'annexe (YU, CuPu et ScNp) et ceux des autres auteurs (ScTh, ThU et ThNp).

III - DISCUSSION GENERALE

Résonance en bande étroite

Les résultats présentés dans la seconde partie peuvent être classés en trois catégories suivant la variation de susceptibilité (extrapolée à 0 K après correction de moments localisés) en fonction de la concentration dans le domaine des faibles teneurs :

- Les systèmes qui voient leur susceptibilité augmenter selon une loi linéaire entre les deux constituants métalliques : ThPu.
- Les systèmes dont la susceptibilité augmente plus vite que cette loi : YTh, YNp, YPu, ZrPu.
- Les systèmes dont la susceptibilité augmente moins vite (et en fait diminue) : ScPu, TiPu, LaPu.

Le critère employé n'a pas de sens physique décisif et une "loi de Végard" pour l'alliage ne s'impose que si les deux constituants sont non miscibles et que la susceptibilité est la susceptibilité pondérée des deux métaux.

D'autre part, le passage progressif de la structure de bande du métal de base à celle du métal substitué n'a pas de justification surtout si les deux métaux ont des structures cristallines et électroniques très différentes ; quand bien même cela serait, cela n'impliquerait pas une variation linéaire de la densité d'états au niveau de Fermi et encore moins une variation linéaire du magnétisme de bande.

Néanmoins, cette classification sera retenue car elle montre que pour un même actinide, le plutonium, le comportement en solution peut prendre des aspects très différents suivant la matrice et que, par conséquent, ces différences sont avant tout dues aux caractères spécifiques de ces matrices. Les paragraphes qui suivent tenteront de préciser les facteurs déterminants pour expliquer les différents types de variation.

III.1 Analyse de la susceptibilité magnétique

III.1.1 Les différents termes de la susceptibilité

Les mesures de susceptibilité magnétique étant les seules rapportées et discutées ici, il convient de rester très prudent quant à leur interprétation. Cette susceptibilité comporte en effet plusieurs termes qu'il est difficile de dissocier et d'évaluer ; les principaux sont :

- le diamagnétisme de coeur et de bande
- le paramagnétisme orbital
- le paramagnétisme de spin (Pauli)

Le diamagnétisme de coeur qui est dû à la distribution spatiale des couches électroniques complètes [38] est croissant quand on passe des éléments les plus légers aux plus lourds, du scandium Sc^{3+} (-10.10^{-6} uem atg $^{-1}$) à l'yttrium Y^{3+} (-21.10^{-6} uem atg $^{-1}$) au lanthane La^{3+} (-32.10^{-6} uem atg $^{-1}$) et au thorium Th^{4+} et décroissant quand on complète

une couche en la resserrant sur le noyau au long d'une série. La substitution d'un coeur de plutonium augmente sans doute le diamagnétisme et diminue la susceptibilité mais cet effet est aussi valable pour l'yttrium que pour le scandium et le lanthane qui l'encadrent. D'ailleurs les variations escomptées de diamagnétisme par substitution sont trop faibles devant les variations de susceptibilité observées pour qu'on en tienne compte.

Le diamagnétisme de bande (LANDAU [40]) provoqué par le mouvement orbital des électrons de bande dépend de la densité d'états comme le paramagnétisme de spin ; il est plus faible (surtout si on tient compte des fortes masses effectives des électrons d) et peut lui être incorporé en correction. De toutes façons, il est affecté de la même manière par la substitution.

Le paramagnétisme orbital [39] peut être assez important : il provient de la distribution orbitale des états d dans la bande et est lié à la distance moyenne des sous-bandes. Pour le scandium, l'yttrium et le lanthane qui font partie du même groupe, ont la même structure cristalline et, d'après les calculs de bande [15], des formes de bande voisines, ce terme ne doit pas être très différent ; de plus il ne doit pas être affecté par l'introduction d'états 5 f qui ont des orbitales très différentes des orbitales d que par les modifications de bandes induites. Il est très mal connu. Par exemple, pour le scandium, GARDNER et PENFOLD [36] l'ont estimé à $\sim 100.10^{-6}$ uem atg⁻¹ ; et ROSS et al [32] à 10.10^{-6} uem atg⁻¹.

Il reste donc le paramagnétisme de spin. Ce terme est proportionnel à la densité d'états au niveau de Fermi et doit être très important dans les matrices utilisées où cette densité d'états est grande, comme le confirment les mesures des chaleurs spécifiques à basse température et les calculs de structure de bande [15]. D'autre part, c'est un terme qui peut varier sensiblement en fonction de la température pourvu que la distribution des états au voisinage du niveau de Fermi varie assez vite. Or le scandium et le lanthane ont des susceptibilités qui varient fortement avec la température et en accord avec une telle distribution. D'une façon générale, la variation avec la température de la susceptibilité, qu'elle soit paramagnétisme de spin ou para ou diamagnétisme orbital, peut être attribuée à la distribution de la densité des états de bande au voisinage du niveau de Fermi ; mais le paramagnétisme orbital, portant sur tous les états de la bande, est moins sensible à la température.

Un autre facteur augmente la susceptibilité magnétique : il s'agit de la répulsion coulombienne qui s'exerce entre deux états occupés ; si ces états ont des moments distincts, la répulsion coulombienne tend à lever la dégénérescence magnétique. Cela conduit à un renforcement de la susceptibilité paramagnétique due aux états de bande, et la densité de ces états au niveau de Fermi $n(E_F)$ intervient multipliée par le facteur de renforcement $\frac{1}{1 - U n(E_F)}$ où U est un paramètre Hartree-Fock représentant l'énergie coulombienne moyenne de répulsion.

III.1.2. Ajustement numérique de la susceptibilité des métaux purs

Le paragraphe précédent conduit à accorder au paramagnétisme de Pauli l'importance première pour ce qui concerne les modifications de susceptibilité obtenues par substitution. On doit vérifier cette assertion et s'assurer que les caractéristiques physiques (valeur absolue et forme de $\chi(T)$) que l'on compare en passant de la matrice pure à l'alliage sont

bien liées au paramagnétisme de Pauli pour la matrice pure. Cette vérification a été faite par l'ajustement de $\chi(T)$ entre 4 et 300 K pour le scandium et le lanthane purs. Un ajustement n'apporte rien pour l'yttrium puisque sa susceptibilité ne varie pas entre 4 et 300 K. L'ajustement est fait en introduisant la distribution de Fermi, en modelant un spectre de bande $n(E)$, en déterminant l'énergie de répulsion coulombienne U et un terme de susceptibilité résiduelle χ_0 indépendant de la température et représentant les contributions autres que le paramagnétisme de Pauli.

L'ajustement implique un grand nombre de paramètres, mais on dispose d'une infinité de points entre 4 et 300 K et seule la précision des mesures impose une limitation. On a ainsi obtenu un bon ajustement de $\chi(T)$ pour le scandium (figure III.1) avec un pic au niveau de Fermi de 4.5 ev^{-1} (valeur qui correspond aux mesures de chaleur spécifique électronique [15] qui indique l'absence de renforcement électrons-photons et explique l'absence de supraconductivité [41]) et une interaction coulombienne raisonnable [36] de 0.125 eV donnant un renforcement d'échange maximum (à 0 K) de 2.3 . La susceptibilité résiduelle χ_0 est trouvée nulle, ce qui indique que les termes dia et paramagnétiques autres que le paramagnétisme de Pauli se compensent dans le scandium, en accord avec l'estimation de ROSS et al [32].

L'ajustement de $\chi(T)$ pour le lanthane donne un pic au niveau de Fermi moins prononcé (3.3 ev^{-1}) qui autorise un renforcement électron-photon de 1.4 compatible avec la température de supraconductivité. L'interaction coulombienne est moins forte : 0.08 eV et donne un renforcement d'échange maximum de 1.1 . Il reste un supplément de susceptibilité de $64.10^{-6} \text{ uem atg}^{-1}$ qui est acceptable. En fait, l'interaction d'échange ne fait qu'accentuer la pente de $\chi(T)$.

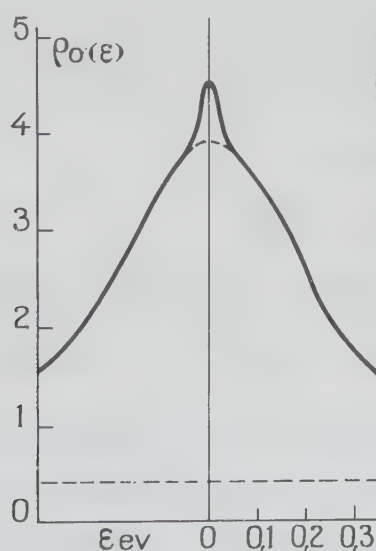


Figure III.1 - Densité d'états au voisinage du niveau de Fermi ($\epsilon \approx 0$) du scandium obtenue par ajustement de $\chi(T)$.

La différence observée entre scandium et lanthane peut être attribuée aux caractères 3 d et 5 d des états impliqués ; dans ce cas, le renforcement doit être intermédiaire pour l'yttrium (caractère 4 d). Mais nous ne pouvons pas vérifier cette assertion en procédant comme pour le scandium et le lanthane à un ajustement numérique de $\chi(T)$ car la susceptibilité de l'yttrium est apparemment constante entre 4 et 300 K (paragraphe III.2.2) et on ne peut distinguer la contribution d'une susceptibilité résiduelle χ_0 de celle du renforcement d'échange.

Si maintenant on quitte les matrices pures pour s'intéresser aux alliages de plutonium et que l'on cherche à attribuer [31] à une modification du renforcement d'échange la différence de comportement entre YPu d'une part et ScPu et LaPu d'autre part, il faut supposer que l'introduction d'états 5 f augmente le renforcement dans le premier cas et le diminue dans les deux autres. On voit mal pourquoi la substitution de plutonium diminuerait les renforcements du scandium et du lanthane purs qui sont le premier très fort, le second faible et augmenterait le renforcement de l'yttrium pur qui est moyen.

III.1.3 La densité d'états

Si la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi est choisie comme critère déterminant pour le comportement des alliages, c'est qu'il a l'avantage de permettre un regroupement des résultats obtenus et qu'il fournit un paramètre simple pour leur analyse. Il est bien évident que la densité d'états n'est qu'un élément de la structure de bande et que le détail des configurations orbitales n'est pas représenté par ce paramètre. Cependant, les largeurs de bande et la distribution sélective de densité autour de certaines énergies, sont les témoins du degré d'hybridation des états. Dans la mesure où l'introduction d'états nouveaux, et les interactions qui en découlent, entraînent l'apparition d'une distribution superposée, il est possible de tenir compte des éléments de l'interaction orbitale en introduisant un paramètre global d'énergie d'interaction et de n'examiner en détail que les conséquences énergétiques, c'est-à-dire les modifications de la distribution. C'est dans cet esprit que seront analysés les résultats des mesures de susceptibilité magnétique.

III.2 Les trois types de comportement

III.2.1 Addition d'orbitales 5 f : ThPu

Le cas de l'alliage ThPu est certainement le plus simple. Bien qu'appartenant au groupe IV, le thorium fournit un milieu d'accueil intéressant pour le plutonium. Il s'agit en effet d'un actinide très proche du plutonium et la substitution revient pratiquement à introduire des états nouveaux dans une matrice dont la bande est issue des états 7 s et 6 d. La substitution progressive du plutonium est un moyen simple de reconstituer le métal plutonium qui peut être ainsi considéré comme issu du thorium après adjonction de résonances 5 f en différents sites du réseau, puis interaction de ces résonances d'un site à l'autre ; on obtient ainsi la bande hybride 7 s, 6 d, 5 f du plutonium.

Les interactions directes d'un site à l'autre qui donnent naissance à la bande provoquent naturellement un élargissement des résonances localisées, élargissement qui

n'existe pas aux faibles concentrations où les sites d'impureté sont isolés. On attribue généralement [42] l'absence de moments localisés dans le métal plutonium à l'hybridation trop importante des états 5 f, mais on pouvait croire que les résonances individuelles seraient assez fines pour permettre un découplage magnétique, ce qui aurait donné des moments localisés dans les solutions diluées ThPu. Ce n'est pas le cas, ce qui prouve que pour le plutonium métal, où le spectre des états 5 f est naturellement plus large, on est assez loin du découplage magnétique de ces états. Cependant, dans les alliages ThPu dilués, la résonance 5 f n'est sans doute pas loin de se découpler magnétiquement car on a observé des moments localisés dans ThU [5, 49] et ThNp [26].

Les alliages ThU ont été analysés en susceptibilité par MAPLE et al [5]. Leur analyse prouve nettement que l'uranium en solution apporte une contribution locale au magnétisme ; cependant, il existe plusieurs façons d'analyser une courbe de susceptibilité et ces auteurs ont choisi un ajustement de haute température (150 - 300 K) pour déterminer les caractéristiques des moments localisés, les valeurs de basse température étant très différentes de leur loi de Curie-Weiss. Nous suggérons ici une autre analyse qui a l'avantage d'ajuster les valeurs de 4 à 300 K. Elle comporte un terme constant de $4 \cdot 10^{-6}$ uem atg⁻¹ at.%⁻¹ et un terme de Curie-Weiss avec une température de couplage antiferromagnétique $\theta_p = -160$ K et un moment de $2.67 \mu_B$ par atome d'uranium. Ce moment, issu d'une hybridation f-d n'a aucune raison de correspondre à celui d'une configuration ionique. Notons à ce sujet que des moments de 0.8 et 1.1 μ_B ont été trouvés sur le neptunium dans des alliages ThNp à 0.5 et 1 at % de neptunium par BRODSKY [26]. La chaleur spécifique de ThU a récemment été étudiée [49] et semble prouver l'existence de fluctuations dans la configuration magnétique issue de la résonance.

On peut proposer pour expliquer l'absence de découplage de la résonance 5 f, aussi bien dans ThPu que dans le plutonium métal, une hypothèse qui sera encore confirmée par la suite pour les autres solutions solides : la résonance n'implique pas 14 états dégénérés, mais le couplage spin-orbite (évalué à 0.7 ev par LEHMAN [43]) est suffisamment grand devant la largeur de bande pour séparer les composantes $J = 5/2$ et $J = 7/2$ du moment angulaire total. Les 8 états $J = 7/2$ sont rejetés au-dessus du niveau de Fermi et sont inoccupés, seuls les 6 états $J = 5/2$ résonnent au voisinage du niveau de Fermi. Le plutonium pouvant apporter 5 électrons 5 f donne alors un spectre de résonance presque entièrement occupé ; dans ces conditions, l'interaction d'échange responsable du découplage magnétique porte sur une densité d'états 5 f trop faible pour être efficace et les états $J = 5/2$ restent dégénérés.

III.2.2 Résonance en bande large : YTh, YNp, YPu et ZrPu

L'yttrium est le seul métal qui ait donné une susceptibilité apparemment indépendante de la température. Ce jugement est entaché de doute car les impuretés parasites donnent un supplément important de susceptibilité à basse température qui peut masquer une variation de la susceptibilité propre de la matrice. On considérera cependant que la susceptibilité est pratiquement constante et ceci implique que la densité d'états au voisinage du

niveau de Fermi varie lentement. Les calculs de bande [15] indiquent la présence d'un pic de densité d'états au niveau de Fermi comme pour le scandium ; ceci est confirmé par les mesures de susceptibilité du zirconium : le zirconium suit l'yttrium dans la classification périodique et sa bande contient un électron de plus ; cette bande n'est pas trop déformée en passant de l'yttrium au zirconium ; en conséquence, si le niveau de Fermi de l'yttrium se trouve sur un pic de densité d'états, celui du zirconium se trouve après ce pic. Or, la susceptibilité du zirconium croît en fonction de la température comme on s'y attend dans le cas d'un niveau de Fermi situé dans un creux de densité d'états.

Il faut en conclure que le pic de l'yttrium ne possède pas d'anomalies et est relativement large (quelques dixièmes d'e.v). Tout se passe donc dans ce cas comme si l'introduction des états 5 f se faisait dans une bande plate et nous observons effectivement pour ces alliages une résonance classique (FRIEDEL-ANDERSON [44]) apportant un supplément de densité d'états dû aux pics de résonance localisés sur chaque site de substitution. Naturellement cette résonance se fait dans une bande très différente de la bande 7 s- 6 d du thorium et son effet est plus marqué que pour l'alliage ThPu.

Pour YTh, on peut penser que les niveaux 5 f sont en partie occupés aux sites des atomes de thorium et que ces niveaux sont en résonance aiguë avec les états de la matrice. Cette résonance provoque une augmentation de l'ordre de 12 % de la susceptibilité du métal pur pour 1 at % de substitution. Si nous supposons que cette susceptibilité ne provient que de la densité d'état moyenne, de l'alliage à 1 at %, $\chi = 32.4 n / (1 - U_n) 10^{-6} \text{ uem atg}^{-1}$ où n est la densité d'état au niveau de Fermi pour les deux directions de spin et en prenant $n = 2 \text{ états ev}^{-1}$ pour l'yttrium pur on obtient une énergie coulombienne $U = 0.3 \text{ ev}$ qui donne un renforcement d'échange de 2.6, pour l'alliage à 1 at % de thorium au site du thorium. Pour rendre compte de la susceptibilité de l'alliage, il faut un supplément de 9 états ev^{-1} . Ce supplément provient du pic de résonance 5 f, pic qui est presque vide puisqu'il contient au maximum 1 état ; dans ces conditions, on doit s'attendre à avoir une densité de résonance maximum considérable si le pic peut contenir en tout 14 états, et par voie de conséquence une largeur de pic exagérément étroite.

Ceci nous amène à penser que le pic de résonance 5 f contient au total moins de 14 états : il est donc probable que les niveaux $J = 5/2$ et $7/2$ sont suffisamment écartés par le découplage spin-orbite pour que seul le niveau $5/2$ à 6 états soit proche du niveau de Fermi. Si ces niveaux résonnent sans découplage magnétique avec une demi-largeur de l'ordre de 0.06 ev, l'excès de densité d'état observé est compatible avec l'occupation d'un électron de la résonance. Nous pensons que cette explication convient aux niveaux électro-niques du thorium dans l'yttrium. Tout porte à croire (voir II.2.1) que YPu et YTh sont des cas symétriques avec occupation de 1/6 de la résonance pour YTh et occupation de 5/6 pour YPu. Le moment de $1.7 \mu_B$ observé pour YNp (voir II.2.1) ne correspond pas à une configuration ionique définie ce qui indique bien qu'il est issu du découplage partiel de la résonance. Ce découplage partiel laisse d'ailleurs un supplément de densité d'états qui se trouve être voisin de celui que l'on observe dans YTh et YPu : les deux pics découplés de la résonance situés de part et d'autre du niveau de Fermi présentent un recouvrement. Dans YNp, la résonance est occupée aux 4/6, c'est-à-dire presque à moitié pleine ; le fort supplément

de densité d'états 5 f au niveau de Fermi rend efficace l'énergie de découplage des niveaux 5 f et donne un moment magnétique. L'uranium (voir A.1) semble aussi présenter un découplage dans $\underline{\text{YU}}$, ce qui est prévisible dans notre schéma puisque l'occupation de la résonance est ici de 3/6.

On a ainsi introduit l'idée d'une occupation non nulle quoique faible de la résonance 5 f pour $\underline{\text{YTh}}$. Ceci peut paraître osé dans la mesure où l'on sait que les niveaux 5 f sont fort peu stables pour le thorium. Peut-être la solution solide est-elle un milieu privilégié qui permet une stabilisation partielle (due, par exemple, à la délocalisation 7 s - 6 d qui diminue l'écran) et on peut difficilement expliquer autrement le très fort supplément de susceptibilité obtenue dans $\underline{\text{YTh}}$ alors que le thorium a une susceptibilité plus faible que l'yttrium.

L'alliage $\underline{\text{ZrPu}}$ est plus difficile à analyser, car le zirconium apporte une bande à 4 électrons. Cependant on peut avancer que, si la résonance 5 f avait une occupation moyenne de l'ordre de 4/6 elle pourrait être découplée et donner des moments localisés. Il semble plus probable que le plutonium reste proche de la configuration 5 f⁵ au prix d'un décalage du niveau de Fermi vers le bas de bande, car ce comportement explique à la fois l'absence de moments, la variation de susceptibilité par substitution semblable à celle de $\underline{\text{YPu}}$ et le redressement des courbes $\chi(T)$ lorsque le taux de substitution augmente. La dilution provoque une modification de bande comme dans le cas de $\underline{\text{ThPu}}$, mais comme le plutonium et le zirconium sont situés dans deux séries différentes, la résonance 5 f se fait avec des états de bande 5 s - 4 d ayant sans doute des éléments de matrice de perturbation V_{df} plus faibles et donnant une résonance plus aiguë comme le prouve le fort supplément de susceptibilité observée (10 fois plus fort que pour $\underline{\text{ThPu}}$) ; on voit sur la figure II.4 que ce supplément est loin d'être linéaire en concentration. Les interactions directes interviennent très tôt (1 at %).

III.2.3 Résonance en bande étroite : $\underline{\text{ScPu}}$, $\underline{\text{TiPu}}$, $\underline{\text{LaPu}}$

Le scandium et le lanthane sont des éléments très comparables à l'yttrium qu'ils encadrent dans le groupe III de la classification périodique ; de même le titane précède le zirconium dans le groupe IV. Tout permet de penser que les états 5 f introduits dans ces métaux vont entrer en résonance comme il est montré dans les paragraphes précédents.

Pourtant c'est un effet de remplissage de bande qui est en général invoqué pour expliquer la variation avec la concentration de la susceptibilité observée dans $\underline{\text{ScTi}}$, $\underline{\text{ScTh}}$, $\underline{\text{ScCe}}$ [34]. Une telle explication est tentante car la densité d'états du scandium possède certainement un pic aigu au niveau de Fermi : la substitution d'un élément possédant un électron de plus qui passe dans le continuum des états étendus de la matrice, modifie alors considérablement la densité d'états au niveau de Fermi en déplaçant très peu le niveau de Fermi. Dans le cas des alliages étudiés ici, le remplissage de bande ne peut être retenu comme explication, car outre le fait qu'il faudrait délocaliser un trop grand nombre d'électrons, il reste qu'à concentration électronique égale (3.10^{-2}) le titane aurait un effet trois fois plus faible que le plutonium [33]. D'ailleurs, les résultats d'ISAACS et al [34] montrent que la concentration électronique n'est pas le seul facteur intervenant pour décrire la variation de susceptibilité par substitution et que la nature du soluté est déterminante : par exemple la substitu-

tion de 0.5 at % de titane augmente nettement la susceptibilité alors que 0.5 at % de thorium ne la modifie pratiquement pas. Il faut donc imaginer un autre processus que le remplissage de bande rigide.

On peut retenir l'hypothèse de résonance des états $5f$; mais on conçoit intuitivement que cette résonance va être très différente d'une résonance en bande large :

- si on introduit dans une bande une perturbation qui est de l'ordre de la largeur d'un pic de densité d'états ou d'une anomalie de la distribution, les états correspondants vont être fortement perturbés et le pic détruit par cette perturbation
- la résonance se traduisant par une hybridation des états de la bande, ceux-ci sont comme "pompeés" par la résonance, et on sent qu'il est moins coûteux énergétiquement de prendre ces états dans un pic aigu que de les soustraire dans les régions plates de la bande sur une grande largeur.

La conséquence de ce mécanisme est une déformation de la bande provoquée par la résonance, qui se traduit par la disparition du pic de densité d'états au niveau de Fermi et une chute brutale de susceptibilité. Cette analyse qualitative peut être précisée par un calcul simple qui conduit à une bonne explication du comportement de ScPu, TiPu et LaPu.

III. 2.4 Calcul de résonance en bande étroite

Le calcul présenté est simplifié à l'extrême et a pour seul objet de mettre en valeur l'influence des variations de distribution des états de la matrice sur la résonance d'états supplémentaires. Il fait en quelque sorte le joint entre les calculs de résonance classique (ANDERSON [44]) où la distribution est supposée assez régulière pour qu'on puisse négliger ses variations au voisinage du niveau de Fermi et les calculs de perturbation en bande étroite où les états introduits sont des états issus de la même couche atomique que ceux de la matrice [45, 46, 47, 48].

Le calcul de résonance d'ANDERSON [44] est repris, mais sans faire l'hypothèse d'une bande plate. De plus, n'étant pas directement intéressés par le découplage magnétique, nous ne faisons intervenir l'interaction coulombienne dans la matrice que par un facteur de renforcement sur la susceptibilité et nous considérons le "cas non magnétique" pour l'impureté.

L'Hamiltonien du système est construit par addition d'un état f qui crée une perturbation ; pour mener à bien le calcul, il faut faire une grosse approximation qui consiste à dire que la perturbation est localisée au site de l'impureté, ce qui permet de considérer les éléments de matrice de la perturbation comme indépendante de l'énergie et de ne garder que deux paramètres V_{kf} et $W_{kk'}$, indépendants de k , f et k' . V_{kf} représente l'énergie d'interaction k - f qui provoque l'hybridation et $W_{kk'}$ l'énergie de perturbation provoquant des sauts k - k' et modifiant la distribution des états de bande k . Pour une résonance classique seul intervient V_{kf} et la perturbation de bande $W_{kk'}$ est considérée comme nulle. Avec ces approximations, on prend l'Hamiltonien suivant :

$$H = \sum_k \epsilon_k C_k^+ C_k + E_f^0 C_f^+ C_f + V \sum_k (C_k^+ C_f + C_f^+ C_k) + 1/2 W \sum_{kk'} (C_k^+ C_{k'} + C_{k'}^+ C_k)$$

C^+ et C sont les opérateurs usuels de création et annihilation des états k, k' et f suivant l'indice. ϵ_k est l'énergie des états de bande $|k\rangle$ de la matrice, E_f^0 est l'énergie de l'état atomique $|f\rangle$ ajouté au système des états $|k\rangle$. On suppose que le système matrice-impureté est décrit par le système des états $|k\rangle$ et l'état $|f\rangle$ et que celui-ci est orthogonal aux états $|k\rangle$; autrement dit, les transitions $|k\rangle \rightarrow |f\rangle$ ne peuvent se faire que par échange de l'énergie de perturbation V .

Les approximations faites sont donc :

- indépendance des états $|f\rangle$ qui n'ont qu'une action cumulative.
- localisation spatiale du potentiel perturbateur qui implique l'indépendance énergétique de sa transformée de FOURRIER.
- probabilité de transition identique pour tous les états $|k\rangle$ de la matrice ($W_{kk'} \equiv W$ et $V_{kf} \equiv V$).
- orthogonalité des états $|k\rangle$ et $|f\rangle$.

Toutes ces approximations sont loin d'être justifiées et le modèle ainsi constitué est sans doute très éloigné de la réalité. Il a cependant l'avantage de permettre le développement du calcul et surtout de ne conserver que les deux faits qui nous intéressent : création d'une résonance et perturbation de la bande.

Pour déterminer les fonctions de distribution de densité des états f et k , $\rho_f(\epsilon)$, il suffit de calculer les fonctions de GREEN du système ; en effet [50], $\rho_f(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } G_{ff}(\epsilon)$ et $\rho_d(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \sum_k G_{kk}(\epsilon)$. Ces fonctions de GREEN sont déterminées par $\sum_{\mu\nu} (\epsilon + is - H)_{\mu\nu} G_{\nu\lambda} = \delta_{\mu\lambda}$ où $s = 0^+$, c'est-à-dire par :

$$(\epsilon + is - E_f^0) G_{ff} - V \sum_k G_{kf} = 1$$

$$(\epsilon + is - \epsilon_k) G_{kf} - VG_{ff} - W \sum_{k'} G_{k'f} = 0$$

$$(\epsilon + is - E_f^0) G_{fk} - V \sum_{k'} G_{k'k} = 0$$

$$(\epsilon + is - \epsilon_{k'}) G_{k'k} - VG_{fk} - W \sum_{k''} G_{k''k} = \delta_{k'k}$$

Ces deux premières équations donnent :

$$G_{kf} = G_{ff} \frac{V^2 + W(\epsilon + is - E_f^0)}{V(\epsilon + is - \epsilon_k)} - \frac{W}{V(\epsilon + is - \epsilon_k)}$$

$$\text{Or } \lim_{s \rightarrow 0^+} \sum_k \frac{1}{\epsilon + is - \epsilon_k} = p(\epsilon) - i\pi\rho(\epsilon)$$

où $p(\epsilon)$ est la partie principale au sens de CAUCHY de $\int_{\epsilon_k} \frac{\rho(\epsilon_k) d\epsilon_k}{\epsilon - \epsilon_k}$ et $\rho(\epsilon)$ la densité des états d'énergie ϵ de la matrice, en l'absence de perturbation. On peut donc calculer $\sum_k G_{kf}$ en fonction de G_{ff} et le reporter dans l'une des deux premières équations. On obtient alors :

$$G_{ff} = \frac{1 - W(p - i\Pi\rho)}{(\epsilon - E_f^\circ) - [V^2 + W(\epsilon - E_f^\circ)](p - i\Pi\rho)}$$

Une résonance classique [44] donnerait :

$$\frac{1}{[(\epsilon - E_f^\circ) - V^2(p - i\Pi\rho)]} = \frac{1}{[(\epsilon - E_f^\circ - \Delta) + i\Pi\rho V^2]}$$

On peut aussi obtenir G_{kf} , mais ce terme n'est pas directement utile ici. Il est égal au G_{fk} que l'on calcule à partir des trois dernières équations ainsi que $G_{k'k}$ et G_{kk} .

$$G_{kk} = \frac{1}{\epsilon + is - \epsilon_k} + \frac{V^2 + W(\epsilon + is - E_f^\circ)}{(\epsilon + is - \epsilon_k)^2 [\epsilon + is - E_f^\circ - (p - i\Pi\rho) [V^2 + W(\epsilon + is - E_f^\circ)]]}$$

Le premier terme représente la densité non perturbée de la matrice et le second la perturbation due au "pompage" des états de bande par hybridation avec les états 5 f ainsi que la déformation due aux transitions $k - k'$.

Dans une résonance classique [44], seule la première perturbation intervient :

$$G_{kk} = \frac{1}{\epsilon + is - \epsilon_k} + \frac{1}{(\epsilon + is - \epsilon_k)^2} \frac{V^2}{(\epsilon - E_f^\circ - \Delta) + i\Pi\rho V^2}$$

De même une perturbation de bande sans résonances d'états supplémentaires ne retiendrait que la seconde perturbation :

$$G_{kk} = \frac{1}{\epsilon + is - \epsilon_k} + \frac{1}{(\epsilon + is - \epsilon_k)^2} \frac{W}{1 - (p - i\Pi\rho)W}$$

La situation est ici intermédiaire, mais on voit que les deux perturbations ne sont pas simplement additives.

En possession des fonctions de GREEN du système, il est possible de calculer la densité d'états 5 f ajoutée en moyenne dans la matrice $\rho_f(\epsilon)$, la densité d'états moyenne perturbée des états de bande de la matrice $\rho_d(\epsilon)$ et enfin la densité d'états totale moyenne qui est la somme de ρ_f et ρ_d . On tient compte pour cela de l'hypothèse de 6 états 5 f ($J = 5/2$) en résonances indépendantes en une concentration de c sites eux-mêmes indépendants :

$$(A) \quad \rho_f(\epsilon) = 6c \frac{\rho(\epsilon) V^2}{[\epsilon - E_f^\circ - \Delta(\epsilon)]^2 + \Pi^2 \rho^2(\epsilon) \Gamma^2(\epsilon)}$$

$$(B) \quad \rho_d(\epsilon) = \rho(\epsilon) - c \frac{\rho'(\epsilon) \Gamma^2(\epsilon) [\epsilon - E_f^\circ - \Delta(\epsilon)] + p'(\epsilon) \rho(\epsilon) \Gamma^4(\epsilon)}{[\epsilon - E_f^\circ - \Delta(\epsilon)]^2 + \Pi^2 \rho^2(\epsilon) \Gamma^4(\epsilon)}$$

$$\text{où } \Delta(\epsilon) = p(\epsilon) \Gamma^2(\epsilon)$$

$$\text{et } \Gamma^2(\epsilon) = V^2 + W(\epsilon - E_f^\circ)$$

Une résonance classique supposerait d'abord qu'il n'y a pas de transition $k-k'$ induites donc $W = 0$. Ensuite $\rho(\epsilon)$ serait supposé pratiquement constant au voisinage du niveau de Fermi et de la résonance, ce qui fait que $p(\epsilon)$ serait très petit et en tous cas indépendant de ϵ . Dans ces conditions $\Gamma^2(\epsilon) \approx V^2$ et $\Delta(\epsilon) \approx \Delta$. On retrouve alors la résonance calculée par ANDERSON.

$$\rho_f(\epsilon) = 6c \frac{\rho V^2}{[\epsilon - E_f^0 - \Delta]^2 + \Pi^2 \rho^2 V^4} \quad \text{et} \quad \rho_d(\epsilon) \approx \rho(\epsilon)$$

Dans une perturbation de bande étroite provoquée par un simple potentiel perturbateur W sans introduction d'états supplémentaires [45], $V = 0$ et naturellement $\rho_f(\epsilon) \approx 0$.

$\Gamma^2(\epsilon) = W(\epsilon - E_f^0)$ et $\Delta(\epsilon) = p(\epsilon) W(\epsilon - E_f^0)$ sont des fonctions très sensibles à l'effet de ϵ

$$\rho_d(\epsilon) = \rho(\epsilon) - c \frac{\rho'(\epsilon) W [1 - p(\epsilon) W] + p'(\epsilon) p(\epsilon) W^2}{(1 - p(\epsilon) W)^2 + \Pi^2 \rho^2(\epsilon) W^2}$$

soit en posant $\gamma = \arctg \frac{\Pi \rho(\epsilon)}{p(\epsilon) - 1/W}$

$$\frac{\rho_d(\epsilon) - \rho(\epsilon)}{c} = \frac{1}{2\Pi} \frac{\rho'(\epsilon)}{\rho(\epsilon)} \sin 2\gamma - \frac{1}{\Pi^2} \frac{p'(\epsilon)}{\rho(\epsilon)} \sin^2 \gamma$$

Le premier terme décrit le remplissage de bande car, dans la limite où γ est petit et là où s'applique la règle de FRIEDEL, il vaut au niveau de Fermi $\rho'(\epsilon_F) \rho \frac{cZ}{\rho(\epsilon_F)}$, où Z est l'excès de charge. Le second terme décrit une déformation de bande.

III.2.5 Le spectre des états 5 f

Pour une résonance 5 f en bande étroite, il faut conserver W et V . Leurs valeurs respectives peuvent bien sûr être assez différentes car le potentiel perturbateur doit être sensible à la différence des symétries 3 d et 5 f. V et W n'interviennent que dans la fonction $\Gamma^2(\epsilon) = V^2 + W(\epsilon - E_f^0)$ (voir formule (A) du paragraphe II.2.4).

Ici se pose le problème du signe de W . On a fait l'hypothèse que $W_{kk'}$ ne dépendait ni de k et k' ni des énergies de ces états; cette hypothèse est très discutable, mais le modèle ne peut être cohérent que si W a le signe de W_{kk} ; or, le potentiel perturbateur du plutonium est attractif pour les états de bande du scandium ou du lanthane, ce qui conduit à prendre W négatif.

ρV^2 représente la demi-largeur de la résonance ordinaire. Elle est de l'ordre de quelques 10^{-2} ev pour une résonance 5 f si V est de l'ordre de 10^{-1} ev (W est du même ordre de grandeur que V). On peut donc dire que $W(\epsilon - E_f^0)$ restera inférieur à V^2 au voisinage du niveau de Fermi pourvu que E_f^0 n'en soit pas distant de plus de quelques 10^{-2} ev. Dans ces conditions, $\Gamma^2(\epsilon)$ est toujours positif et ne s'écarte que peu de la valeur V^2 si la résonance ne se fait pas à plus de quelques 10^{-2} ev de E_f^0 .

Cette résonance a lieu lorsque $\epsilon - E_f^\circ - \Delta(\epsilon) = 0$, soit en

$$E_f = E_f^\circ + \frac{p(E_f) V^2}{1 - p(E_f) W}$$

Le graphique de la figure III.2 donne les solutions E_f dans le cas où $p(\epsilon)$ est calculé à partir d'une densité $\rho(\epsilon)$ lorentzienne. C'est bien sûr un profil très schématique et conventionnel, mais il donne bien la forme générale de $p(\epsilon)$.

Dans le cas général, on a trois solutions dont deux très voisines du pic $\rho(\epsilon)$ et l'autre à l'extérieur du pic. Cela devrait donner trois pics à $\rho_f(\epsilon)$, mais ces pics sont en fait pondérés par $\rho(\epsilon)$: en effet, en ces points $\rho_f(E_f) = \frac{6c}{\pi^2} \frac{[1 - p(E_f) W^2]}{\rho(E_f) V^2}$ est d'autant plus fort que $\rho(E_f)$ est faible.

En conséquence, l'essentiel des états 5 f pour Sc-Pu sera regroupé sous le pic correspondant à la solution E_f la plus négative donc la plus proche de E_f° (l'origine des énergies est prise au sommet du pic de densité d'états). Dans cette région $p(\epsilon)$ est faible et varie peu (comme $\rho(\epsilon)$) et le déplacement de la résonance, de l'ordre de $p(E_f) V^2$ est modéré. La largeur du pic $\rho_f(\epsilon)$ est voisine de $\rho(E_f) V^2$ car $\Gamma^2 = \frac{V^2}{1 - p(E_f) W}$. Le pic est seulement un peu élargi du côté des basses énergies ($\Gamma^2 > V^2$) et rétréci du côté des hautes énergies. Ce rétrécissement est d'ailleurs compensé par une bosse peu marquée de "résonance" secondaire correspondant aux solutions $E_f > 0$ (figure III.3).

En conclusion, on peut penser que, dans les alliages étudiés au moins, le spectre des états 5 f ressemble beaucoup à celui que donnerait une résonance en bande plate et que la bande étroite ne fait qu'induire un déplacement supplémentaire vers le bas de bande sans grosse déformation de la résonance. Il ne semble pas qu'il y ait un dédoublement en deux ou trois sous-résonances d'importances égales.

III.2.6 Déformation de la bande

Il faut maintenant examiner le terme le plus important de la densité d'états, celui qui est responsable du comportement des alliages ScPu, TiPu et LaPu, c'est le spectre déformé des états de bande $\rho_d(\epsilon)$ (voir formule (B) du paragraphe III.2.4).

$\rho_d(\epsilon)$ comprend d'abord $\rho(\epsilon)$, puis deux termes qui lui sont soustraits : le premier est dirigé par $\rho'(\epsilon)$, le second par $p'(\epsilon)$. Comme nous l'avons dit $\rho'(\epsilon)$ commande le remplissage de bande et $p'(\epsilon)$ la déformation. Regardons ce qui se passe au sommet du pic $\rho(\epsilon)$ dans le voisinage immédiat duquel nous plaçons le niveau de Fermi.

$$\Gamma^2(\epsilon) = V^2 + W(\epsilon - E_f^\circ) \text{ est positif et inférieur à } V^2 \text{ (pour ScPu, } E_f^\circ < \epsilon_f \approx 0)$$

$$\epsilon - E_f^\circ - \Delta(\epsilon) = (\epsilon - E_f^\circ)(1 - p(\epsilon)W) - p(\epsilon)V^2 \approx -E_f^\circ \text{ est positif.}$$

Le terme dominé par $\rho'(\epsilon)$ apporte donc un supplément de densité d'états pour $\epsilon \approx 0$ qui est de l'ordre de

$$\frac{c \rho'(\epsilon)}{\rho(0)} - \frac{E_f^\circ}{\pi^2 \rho(0) V^2} \approx -\frac{c}{\pi^2} \frac{\rho'(\epsilon)}{\rho(0)}$$

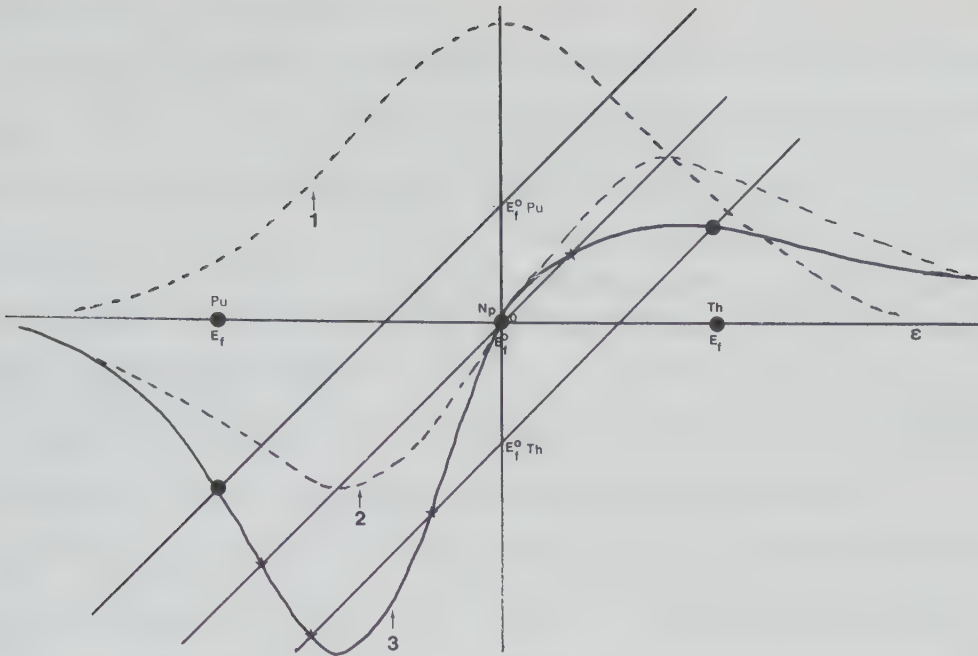


Figure III.2 - Schéma expliquant la localisation du niveau moyen (E_f) de la résonance 5 f. La courbe 1 représente le pic de densité d'états $\rho(\epsilon)$ de la matrice pure. La courbe 2 représente la fonction $p(\epsilon)$. La courbe 3 représente la fonction $\frac{p(\epsilon)V^2}{1-p(\epsilon)W}$. Les droites sont les fonctions $\epsilon - E_f^0$. Les solutions E_f^0 donnant le maximum de $\rho_f(\epsilon)$ ont été notées par des croix. On a donné à E_f^0 les trois valeurs représentatives de E_f^0 pour Th ($E_f^0 > 0$), Np ($E_f^0 \approx 0$) et Pu ($E_f^0 < 0$).

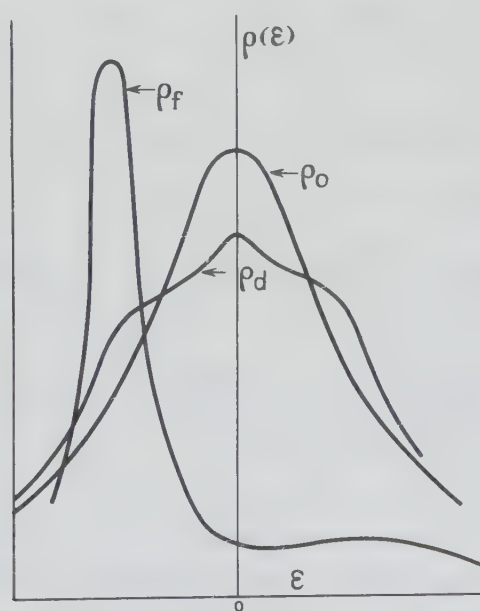


Figure III.3 - Schéma représentant l'effet de la résonance 5 f sur la bande de la matrice (cas ScPu) : pic de résonance - $\rho_f(\epsilon)$ presque plein au niveau de Fermi ($\epsilon_F = 0$) et déformation de $\rho(\epsilon)$ de $\rho_o(\epsilon)$ en $\rho_d(\epsilon)$. Le maximum de déformation de $\rho(\epsilon)$ a lieu en $\epsilon = 0$.

Il faudrait donc que $\rho'(\epsilon)$ soit très fortement positif en $\epsilon = 0$ pour obtenir une chute de densité d'états ; comme on est au sommet d'un pic, en $\epsilon = 0^+$ $\rho'(\epsilon)$ deviendrait avec une discontinuité de pente très fortement négatif et donnerait une forte augmentation de densité d'états ; on obtiendrait ainsi une discontinuité dans le spectre perturbé. Une telle discontinuité n'est pas physique, aussi ce terme n'intervient certainement pas de manière prépondérante.

Le dernier terme au voisinage de $\epsilon = 0$ est de l'ordre de $-\frac{c}{\Pi^2} \frac{p'(\epsilon)}{\rho(0)}$. Ici c'est $p'(0)$ et non $\rho'(0)$ qui intervient. Or une simple discontinuité de pente de $\rho(\epsilon)$ en $\epsilon = 0$ suffit à rendre $p'(0)$ infini. Une telle discontinuité est possible (anomalie de VAN HOOVE), mais même sans anomalie, il suffit d'un pic $\rho(\epsilon)$ très aigu pour avoir une pente positive très importante de $p(\epsilon)$ autour de $\epsilon = 0$ et sur la largeur du pic.

Ce terme de déformation de bande peut donc être tenu pour responsable de la chute de la densité d'états au niveau de Fermi, ce niveau se situant au sommet d'un pic, sinon très aigu à la base, du moins "biseauté" au sommet (figure III.3).

On pourrait penser que la résonance f n'intervient pas dans ce mécanisme ; elle joue en fait un rôle de renforcement considérable. En l'absence de résonance, $V = 0$ et la correction est :

$$\Delta\rho = \frac{-c p'(\epsilon) \times \rho(\epsilon) W^2}{[(1 - p(\epsilon) W)^2 + \Pi^2 \rho^2(\epsilon) W^2]}$$

soit pour $\epsilon \approx 0$

$$\Delta\rho = -\frac{c}{\Pi^2} \frac{p'(\epsilon)}{\rho(0)} \times \frac{\Pi^2 \rho^2(0) W^2}{(1 + \Pi^2 \rho^2(0) W^2)}$$

Le facteur $\frac{\Pi^2 \rho^2(0) W^2}{1 + \Pi^2 \rho^2(0) W^2}$ qui est le $\sin^2 \gamma$ introduit dans le paragraphe

III.2.4 peut être bien inférieur à 1 (si $\rho^2(0) \approx 10^{-2}$, $\sin^2 \gamma \approx 10^{-1}$).

Dans le cas de résonance en bande étroite et pourvu que E_f^0 soit assez petit ($\sim 10^{-2}$ ev), c'est W qui n'intervient plus et :

$$\Delta\rho = -c \frac{p'(\epsilon)}{\Pi^2 \rho(0)} \frac{\Pi^2 \rho^2(0) V^4}{E_f^0{}^2 + \Pi^2 \rho^2(0) V^4} \approx -c \frac{p'(\epsilon)}{\Pi^2 \rho(0)}$$

L'énergie d'hybridation k - f s'ajoute et se substitue à l'énergie de perturbation k - k' pour faire atteindre à la déformation sa valeur maximum.

III.2.7 Application du modèle

Les applications numériques et ajustement des résultats sont peu intéressants pour un tel modèle. Si même les mesures de susceptibilité permettaient de déterminer sans ambiguïté la densité d'états au niveau de Fermi pour les matrices et les alliages, un ajustement quantitatif ne nous permettrait pas de fixer tous les paramètres : position du niveau de Fermi de la matrice pure, variation avec la concentration ; position du niveau non hybridé

E_f^0 des états 5 f ; valeur des énergies V et W ; forme exacte de $\rho(\epsilon)$.

Nous avons pu faire un tel ajustement pour la dilution infinie du plutonium dans le scandium et le lanthane en combinant les résultats de susceptibilité en fonction de la température et ceux de la susceptibilité en fonction de la concentration. Les premiers sont sensibles à la forme de $\rho(\epsilon)$ loin du pic et peu sensibles à une anomalie de ce pic qui ne porterait pas sur plus de 10^{-3} ev. Les seconds décrivent essentiellement la dépression du pic à dilution infinie et fixent la valeur de $p'(0)$ qui ne dépend pas de $\rho(\epsilon)$ loin du pic. Dans ces conditions, les valeurs exactes de V, W, E_f^0 n'interviennent pas pourvu que les ordres de grandeur indiqués soient respectés.

A concentration non nulle, la variation linéaire de $\rho_d(0)$ avec c peut être modifiée par un facteur de renforcement coulombien $1/[1-U \rho_d(0)]$, une variation du niveau de Fermi, de $p'(0)$ et enfin par les interactions directes impureté-impureté.

Cependant, le modèle permet d'expliquer la différence de comportement entre ScTi et ScPu. Pour ScTi la perturbation détruit partiellement le pic du scandium, mais la destruction est renforcée pour ScPu par le "pompage" des électrons du pic dans la résonance 5 f et la limite unitaire de déformation est atteinte. En fait, les mesures d'ISAACS et al [34] montrent qu'à faible concentration (0.5 at %) la susceptibilité de ScTi est plus forte que celle du scandium ; ceci prouve que le niveau de Fermi est légèrement (quelques 10^{-3} ev) en-dessous du pic dans le scandium pur et que la substitution de titane a pour premier effet de déplacer le niveau de Fermi jusqu'au sommet du pic et c'est alors que se fait la destruction du pic ; l'effet est le même pour ScCe et ScTh.

Nous n'avons pas, en effet, étudié le déplacement du niveau de Fermi qui existe toujours, ne serait-ce que pour conserver le nombre total d'électrons, malgré la déformation de bande ; nous observons seulement que lorsque ce niveau a atteint le sommet du pic ou l'anomalie de densité d'états, on assiste à la destruction.

L'ajustement de $\chi(T)$ pour le scandium pur (figure III.1) nécessite la superposition de deux lorentziennes centrées au niveau de Fermi (voir III.1.2) ; l'une large (0.24 ev) et de hauteur 3.5 ev^{-1} , l'autre étroite (0.016 ev) et de hauteur 0.6 ev^{-1} . On doit ajouter à cela une densité d'électrons libres (0.4 ev^{-1}). Par addition de 0.6 at % de Pu, le pic étroit est déformé et réduit de moitié, expliquant la disparition de l'inflexion et l'affaissement de $\chi(T)$. Ceci est confirmé par la variation de susceptibilité à 0 K en fonction de la concentration (figure II.13) : une chute brutale entre 0 et 0.6 at % et plus lente ensuite. Une diminution du renforcement d'échange ne peut suffire à l'expliquer simplement, pas plus que le remplissage de bande (le titane est près de 10 fois moins "efficace" que le plutonium dans le scandium [33]) et encore moins l'effet de couplage direct entre impuretés, puisque la susceptibilité du plutonium métallique est bien supérieure à celle du scandium. La disparition d'un pic aigu et le passage à un pic plus large au-delà de 0.6 at % est en accord avec l'expérience. Toutefois, une forme Lorentzienne juste au sommet du pic ne donnerait que 1/10 de la chute initiale de $\chi(c)$; il faut admettre que le sommet du pic est "biseauté," ce qui n'a pas d'influence sur $\chi(T)$ pourvu que l'anomalie ne porte pas sur plus de 10^{-3} ev.

Une densité d'états du même type convient au lanthane avec un pic étroit plus

large (0,04 eV) qui donne une inflexion à 100 K ; le pic large est au contraire plus étroit (0,16 eV) et donne une pente de $\chi(T)$ plus forte. Les hauteurs des deux pics sont 2 eV^{-1} pour le pic étroit et $0,9 \text{ eV}^{-1}$ pour le pic large ce qui donne $3,3 \text{ eV}^{-1}$ au niveau de Fermi. La densité d'états plus faible que dans le scandium laisse prévoir une résonance 5 f plus étroite et un découplage magnétique plus favorable qui est effectivement observé.

La susceptibilité du titane pur croît en fonction de la température ; aussi semble-t-il que le niveau de Fermi se trouve dans un creux de densité d'états, ce qui est confirmé par les calculs de bande [15] comme pour le zirconium. Dans ces conditions, un remplissage de bande ne pouvait pas donner une chute aussi nette de densité d'état. D'autre part, le renforcement de susceptibilité attribué aux interactions coulombiennes n'est pas excessif [28] et on voit mal comment l'introduction du plutonium pourrait modifier ce renforcement de façon draconienne. La présence d'une anomalie de densité d'états au niveau de Fermi du titane peut expliquer la chute brutale de susceptibilité obtenue par substitution du plutonium ; une anomalie très localisée n'empêcherait pas la pente positive de $\chi(T)$.

CONCLUSION

L'étude que nous venons de présenter reste incomplète à bien des égards. Elle apporte cependant les premières mesures de susceptibilité magnétique sur les alliages d'actinides, car seules jusqu'à présent les susceptibilités des alliages PdU, PdNp, PdPu et ThU, ThNp avaient été mesurées.

Les résultats ont permis de préciser le comportement des actinides en solution métallique et en particulier les conditions de découplage magnétique des configurations locales et les perturbations de bande des matrices.

La série d'alliage étudiée a permis de distinguer trois types de comportement :

- construction de la bande 5 f hybride du plutonium par substitution de plutonium dans le thorium,
- résonance des états 5 f actinides en bande large dans les matrices d'yttrium et zirconium,
- résonance des états 5 f du plutonium en bande étroite dans les matrices de scandium, titane et lanthane.

La difficulté du découplage magnétique des configurations du plutonium a été confirmée et nous avons été amenés à l'attribuer au découplage des niveaux 5 f par l'interaction spin-orbite qui ne laisse au voisinage du niveau de Fermi que les 6 états $J = 5/2$; ces états étant presque entièrement occupés pour une configuration $5f^5$, leur découplage n'est pas favorisé, du moins dans les matrices à forte densité d'états.

Nous pouvons simplement relier l'existence du découplage à la densité d'état des matrices :

Dans les matrices à très faible densité d'états, comme le cuivre, le plutonium semble bien porter des moments.

La densité d'états va en décroissant quand on passe du scandium à l'yttrium et au lanthane ; or le plutonium (et sans doute le neptunium) ne sont pas magnétiques dans le scandium ; le neptunium (et sans doute l'uranium) sont magnétiques dans l'yttrium, et le plutonium l'est presque ; le neptunium et le plutonium sont tous deux magnétiques dans le lanthane.

La susceptibilité des alliages YTh nous conduit à penser que le thorium peut dans ce cas présenter un caractère f, bien que d'ordinaire il soit difficile de retenir la configuration $5f^1$ du thorium.

Nous avons attribué le comportement anormal de la susceptibilité des alliages ScPu, TiPu et LaPu à une anomalie dans le spectre des états de bande des matrices au niveau de Fermi. Ceci n'est qu'une hypothèse et des mesures complémentaires (chaleur spécifique électronique) sont nécessaires pour le confirmer. Cependant, le calcul de résonance en bande étroite que nous avons présenté indique clairement que la résonance provoque des effets très différents de ceux que l'on observe en bande large.

ANNEXES

A - ALLIAGE N'AYANT PAS DONNE DE SOLUTIONS SOLIDES HOMOGENES

A.1 YU, ZrU, NbU

Il aurait été intéressant de connaître le comportement de l'uranium en solution, plus particulièrement dans l'yttrium, pour compléter la série YTh, YNp, YPu.

Un diagramme niobium-uranium [10] laissait espérer une large solubilité (20 at %), mais, pour une raison indéterminée, les alliages à 0.78 et 1.56 at % d'uranium sont totalement inhomogènes : l'analyse micrographique après attaque chimique par un bain (HNO_3 , HF, H_2O) qui attaque l'uranium et non le niobium a mis en évidence des grains d'environ 100 μ de diamètre bordés par des chapelets de précipités d'uranium de l'ordre de 1 μ ; l'analyse à la microsonde de l'échantillon à 1.56 at % donne une concentration variant de 0.73 at % à 2.62 at % . La diffraction X n'a révélé que la structure cubique du niobium sans variation de paramètre, le dosage de l'uranium par fluorescence X en divers points de l'échantillon n'a pas donné de gradients de concentration supérieurs à la précision et les valeurs de 0.67 ± 0.01 at % et 1.52 ± 0.02 pour les compositions nominales de 0.78 at % et 1.56 at % prouvent que, malgré la grande différence de points de fusion, l'uranium ne s'est pas beaucoup évaporé. Enfin, le dosage de l'oxygène après fusion a révélé 100 à 300 ppm en poids ce qui n'est pas excessif et le métal était d'assez bonne pureté puisque l'analyse après fusion a donné les résultats suivants (en poids ppm) :

Al	B	Ca	Cd	Co	Fe	K	Li	Na	Ni	Pb	Si	Sn	Ta	Ti
80	<2	50	<5	10	250	<100	<10	<30	<30	<10	<50	10	traces	≈10

Le diagramme zirconium-uranium [10] n'indique qu'une solubilité très faible et imprécise dans la phase αZr et il existe peut-être aux basses températures une phase intermédiaire à forte concentration en uranium (30 at %). Néanmoins, on trouve au-dessus de 860° une zone de solubilité illimitée dans la phase βZr qui doit permettre une bonne homogénéisation car elle est très étendue en température. Malheureusement, il n'a pas été possible de retenir l'homogénéité de haute température sur un alliage à 2 at % : au cours du changement de phase $\beta\text{-}\alpha$, la phase β pompe l'uranium, la phase α se vide et on observe une structure biphasée (en aiguille). Un spectre de microsonde évalue la concentration entre 1.57 at % et 1.88 at % dans les zones pauvres et entre 2.5 at % et 3.45 at % dans les aiguilles ; il n'y a cependant pas de précipités. Le dosage de l'uranium par fluorescence X donne une concentration homogène de 1.86 ± 0.07 at %. La présence d'oxygène en quantité importante (2000

ppm poids après fusion) est peut-être un facteur défavorable pour une bonne homogénéité ; par ailleurs l'analyse après fusion a donné les taux d'impureté suivants (en ppm poids) :

Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Si	Ti	Mo	V	W	Hg
<80	<20	<20	<100	<20	<30	<80	<30	<30	<30	<60	<200

Le diagramme yttrium-uranium [10] n'est pas complètement connu et l'insolubilité notoire de l'uranium dans les terres rares [14] laissait en fait peu d'illusions. Les alliages à 2.03, 1.15 et 0.85 at % d'uranium présentent effectivement d'importants gradients macroscopiques (fluorescence X) et microscopiques (microsonde) de concentration ; seul l'alliage à 0.11 at % semble homogène mais cette teneur est à la limite de détection de la microsonde et l'existence de micro-précipités est possible. D'autre part l'yttrium utilisé était très oxydé (8 500 ppm poids) et de l'oxyde était visible en diffraction X et micrographie. Enfin, la pureté était limitée (99.9 %) par la présence de solutés métalliques en particulier des terres rares et des éléments magnétiques (soulignés ci-dessous). En ppm poids :

Al	B	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	K	Li	Na	Ni	Pb
<50	10	40	<5	<10	30	30	<100	<10	<30	<10	<10
Si	Sn	Ti									
230	<10	<100									
<u>Ce</u>	<u>Er</u>	<u>Dy</u>	Eu	Gd	La	Lu	Nd	Sm	<u>Tm</u>	<u>Tb</u>	<u>Yb</u>
<100	150	50	<10	60	<50	<30	<50	60	<30	<50	<10

Il en résulte une forte queue de susceptibilité à basse température, qui peut être entièrement attribuée aux impuretés résiduelles magnétiques. Cette queue a l'inconvénient de rendre imprécise la mesure de la différence de susceptibilité avec les alliages à basse température et peut masquer l'effet de faibles moments (cf paragraphe III.2.2). Les mesures de résistivité électrique (figures A.1 et A.2) et susceptibilité magnétique (figure A 3) ont alors été faites sur tous les alliages Y-U. Les résultats sont concordants : tous les alliages apportent un même supplément de résistivité et de susceptibilité, à la précision des mesures ; ceci fait supposer que pour 0.11 at % la solubilité maximum est atteinte et que les concentrations supérieures n'apportent en plus que des précipités métalliques ou intermétalliques. Ces précipités n'ont pratiquement pas d'influence sur la résistivité à 4 K, comme on s'y attend ; par contre on observe, comme prévu, un supplément (de $4.5\mu\Omega\text{ cm}$) à la résistivité résiduelle attribuable à l'uranium en solution ; si la solubilité est effectivement de 0.11 at %, l'uranium apporterait de l'ordre de $40\mu\Omega\text{ cm at \%}^{-1}$, valeur importante qui correspond à une résonance 5 f [6]

$$\Delta\rho = \frac{4\pi\hbar}{Ze^2k_f} (2l+1) \sin^2 \eta_1 \left(\frac{m^+}{m}\right)^2$$

où $l = 3$ pour des états f ; $Z = 3$, valence de la matrice ; m^+ est la masse effective des électrons au niveau de Fermi et η_3 est le déphasage des états f donné par la règle de FRIEDEL :

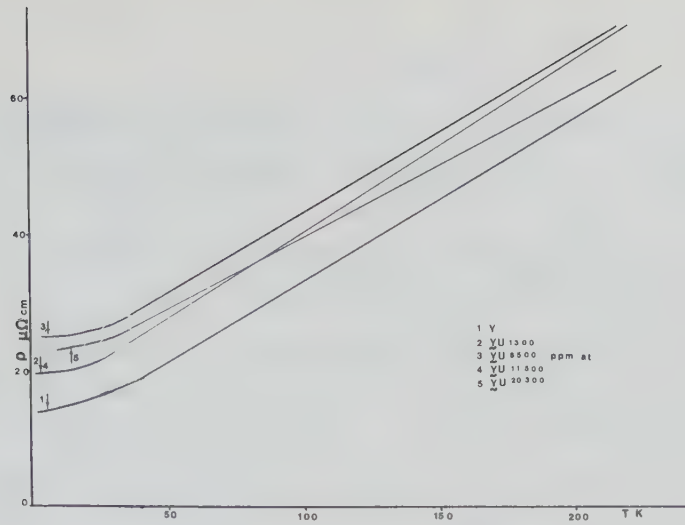


Figure A.1 - Résistivité électrique de l'yttrium et des alliages YU. Compte tenu de la teneur en oxygène et des précipités dans les alliages, les courbes 2, 3, 4 et 5 sont pratiquement confondues.

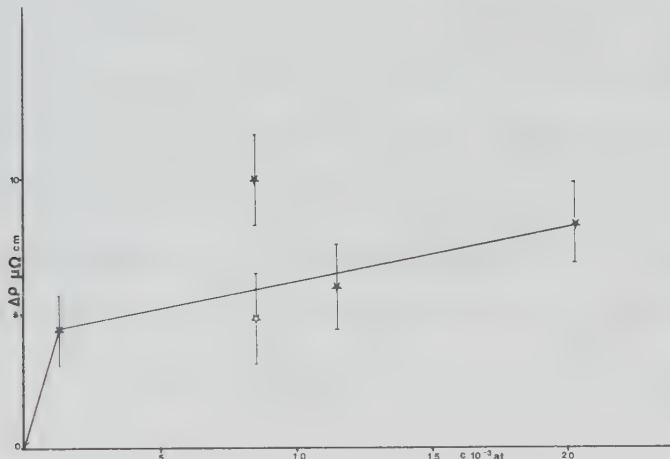


Figure A.2 - Résistivité résiduelle (0K) des alliages YU. On voit qu'elle est saturée dès 0.13 at %. L'alliage à 0.85 at % contenait plus d'oxygène que les autres ; l'étoile claire est obtenue après correction.

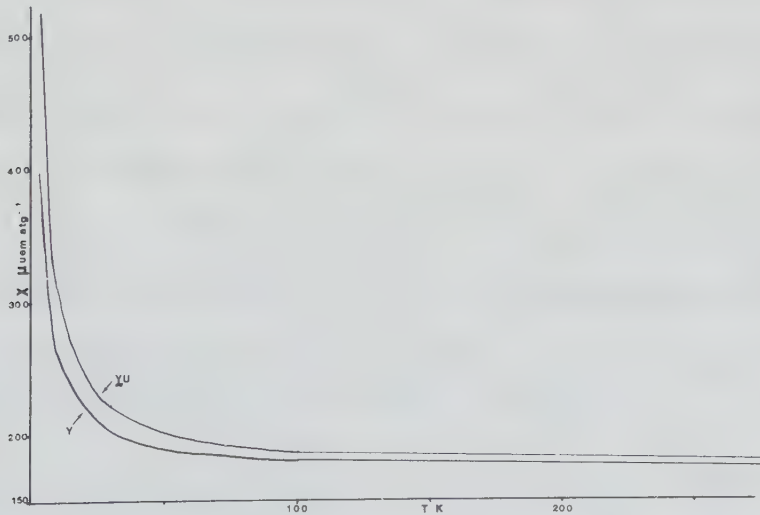


Figure A.3 - Susceptibilité magnétique des alliages YU. A la précision des mesures, les courbes des quatre alliages sont confondues. On note une "queue" supplémentaire très nette à 4 K qui révèle la présence de moments magnétiques.

$$\eta_1 = \frac{\Pi Z}{2(21+1)}$$

Il faudrait, en fait, tenir compte du découplage magnétique des états f qui semble être effectif comme on le verra. Cependant, l'existence d'une résonance ne peut être mise en doute.

Ajoutons que la résistivité ne passe pas par un minimum à basse température à la différence de celle d'alliages comme ThU [5].

Malgré cela, l'uranium porte manifestement des moments localisés dans l'yttrium, car la susceptibilité des YU est beaucoup plus importante que celle de l'yttrium à 4 K. Entre 300 et 4 K la susceptibilité des alliages peut grossièrement s'analyser en $\chi = \chi_y + 2 + 481/T$ en 10^{-6} uem atg⁻¹ quelle que soit la concentration. On en conclut d'abord que 2 at % d'uranium en précipité ne modifient pratiquement pas la susceptibilité indépendante de la température ce qui est compatible avec la présence d'uranium métallique qui n'apporterait qu'un supplément de 5.10^{-6} uem atg⁻¹ qu'on peut ne pas voir. Si l'on attribue le terme de Curie à l'uranium en solution, avec une solubilité de 0.11 at %, le moment magnétique par atome d'uranium dissous serait de $3.14\mu_\beta$, (il est de $3.62 \mu_\beta$ pour la configuration $5f^3$). Le terme supplémentaire (2.10^{-6} uem atg⁻¹) indépendant de la température peut être aussi attribué à l'uranium en solution. Il correspond à 18.10^{-6} uem atg⁻¹ at⁻¹ %, valeur comparable à celles de YTh, YNp et YPu (voir II.2.1). Notons enfin que l'absence de couplage indirect (WEISS) entre impuretés rapproche YU de YNp (voir II.2.1.3).

En conclusion et en insistant sur le fait que ces résultats ne peuvent qu'être qualitatifs puisque les alliages n'étaient pas homogènes et que l'yttrium utilisé était très oxydé, il semble bien que les états 5 f de l'uranium résonnent avec les états de l'yttrium au niveau de Fermi et que cette résonance soit magnétiquement découplée.

A.2 ScNp, LaNp

Les diagrammes de phase de ces alliages ne sont pas connus.

Les susceptibilités de ScNp à 0.26, 0.63 et 1.22 at % sont pratiquement confondues avec celles du scandium utilisé, entre 4 et 300 K. Il n'y a pas de queue de basse température et la susceptibilité correspond à une interpolation linéaire entre celles du scandium et du neptunium, tous deux à l'état métallique ; il ne semble donc pas qu'il y ait solubilité, contrairement aux alliages ScPu où la solubilité est très étendue (40 at %).

Il y a cependant de fortes chances pour que le neptunium ne soit pas magnétique dans le scandium. En effet, malgré l'insolubilité on retient toujours une petite concentration d'atomes en solution instable et si nous supposons que le neptunium ainsi dissous a le même moment que dans l'yttrium (voir II.2.1.3) il faudrait que sa concentration soit inférieure à 0.005 at % (ce qui est très faible) pour qu'on ne le voie pas.

La situation est moins claire pour LaNp. Des mesures de température de supraconductivité ont été faites par HILL et al [4] sur des alliages très peu concentrés ; il est possible que le comportement anormal, en fonction de la concentration, de cette température puisse être dû à une trop faible solubilité, mais il est plus probable que cela soit dû au magnétisme du neptunium. Il n'a pas été possible de le vérifier ici car le lanthane utilisé contenait des impuretés ferromagnétiques.

A.3 CuPu

Dans les alliages CuPu à 0,05 à 0,1 at %, une partie du plutonium a peut-être été mise en solution [11], mais les analyses par radiographie α ont clairement montré qu'il n'y avait pas homogénéité, le plutonium étant chassé vers la surface de l'alliage.

Toutefois, il apparaît (figure A.4) une diminution de 25 % de la susceptibilité diamagnétique du cuivre et une queue de susceptibilité entre 4 et 50 K, qui peut être attribuée au magnétisme du plutonium en solution, car elle n'existe pas pour le cuivre très pur utilisé (1 ppm en poids de fer). La situation est très comparable à celle de YU (voir A.1) : addition d'un terme indépendant de la température et de la concentration et addition d'un terme de Curie indépendant de la concentration. Ceci impose une solubilité maximum de 0,05 at %. Le terme indépendant de la température vaut $1,3 \cdot 10^{-6}$ uem atg⁻¹. Des précipités même fortement paramagnétiques n'apporteraient qu'une modification peu sensible de cette valeur : par exemple, le plutonium métallique ($500 \cdot 10^{-6}$ uem atg⁻¹) ne donnerait que $0,25 \cdot 10^{-6}$ uem atg⁻¹ pour une concentration de 0,05 at % de précipité. On peut donc attribuer le terme constant à 0,05 at % de plutonium en solution ce qui donnerait de l'ordre de $26 \cdot 10^{-6}$ uem atg⁻¹ par at % de substitution ; cette valeur est compatible avec une résonance 5 f au niveau de Fermi. Comme pour YU (voir A.1), on observe un découplage magnétique de cette résonance, avec un terme de Curie de $97/T \cdot 10^{-6}$ uem atg⁻¹ qui donne un moment de $1,25 \mu_\beta$ par atome de plutonium en supposant que les 0,05 at % sont effectivement dissous. Ce moment est compatible avec une configuration voisine de Pu^{3+} ($J = 5/2$).

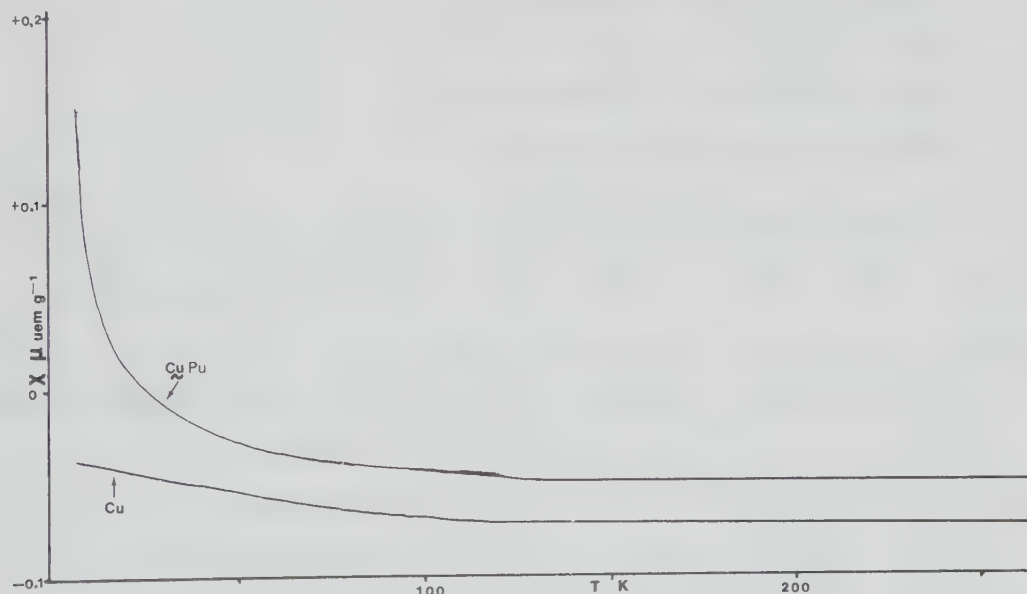


Figure A.4 - Susceptibilité magnétique des alliages CuPu. A la précision des mesures, les courbes des deux alliages sont confondues. On note une "queue" très nette à 4 K qui révèle la présence de moments magnétiques.

Ici encore la plus grande prudence s'impose et on peut seulement dire que les états 5 f du plutonium résonnent avec les états du cuivre pour donner une résonance magnétiquement découplée.

B - ANALYSE DES ALLIAGES

Cette annexe regroupe les résultats des analyses de contrôle effectuées.

B.1 ThPu

c (at %)	Nature micrographique
nominale	
1	Monophasé homogène
5	"
35	"
50	Biphasé

B.2 ZrPu, ZrU1) ZrPu

Tous les alliages sont monophasés et homogènes (structure micrographique régulière). C nominales (at %) : 0.11, 1.16, 6.32, 7.74 (ce dernier avant et après recuit).

2) ZrU (C nominale = 2 at %)

- micrographie : structure en aiguille biphasée
- microsonde : $1.57 < C \text{ (at \%)} < 1.88$ dans les zones pauvres
 $2.5 < C \text{ (at \%)} < 3.45$ dans les aiguilles
pas de précipités.
- dosage de l'uranium par fluorescence X
teneur homogène $C = 1.86 \pm 0.07 \text{ at \%}$
- dosage de l'oxygène : 2000 ppm poids
- dosage des impuretés (ppm poids) :

Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Si	Ti	Mo	V	W	Hg
<80	<20	<20	<100	<20	<30	<80	<30	<30	<30	<60	<200

B.3 TiPu

Micrographie pour C nominale (at %) : 0.06 et 0.6 ; les alliages sont monophasés.

B.4 YTh, YU, YNp, YPu

- 1) YTh : teneur de l'alliage à 2.3 at % vérifiée par fluorescence X.
- 2) YU : teneur en uranium par fluorescence X :

C nominale (at %)	C mesurée (at %)
0.11	0.11 ± 0.002
0.85	Trois essais ($\pm 1 \%$) : 0.60, 0.75, 0.58
1.15	Quatre essais ($\pm 1 \%$) 0.53, 0.70, 0.69, 4,9
2.03	0.87 ± 0.008

- microsonde : C nominale = 2.03 at %, C moyenne mesurée = 0.2 at % ,
précipités d'oxyde d'yttrium
- rayons X : absence des raies de l'uranium (C nominale = 2.03 at %)
- analyse d'oxygène

C nominale (at %)	O ₂ (ppm poids) ($\pm$ 5 %)
0.11	12 800
0.85	17 500
1.15	13 000
2.03	13 200

- dosage des impuretés (pour l'alliage à 2.03 at %) (ppm poids)

Al	B	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	K	Li	Na	Ni	Pb	Si	Sn	Ti
<50	10	40	<5	<10	30	30	<100	<10	<30	<10	<10	230	<10	<100
Ce	Er	Dy	Eu	Gd	La	Lu	Nd	Sm	Tm	Tb	Yb			
<100	<150	50	<10	60	<50	<30	<50	60	<30	<50	<10			

3) YNp : Microsonde sur l'alliage à C nominale = 4.3 at % : homogénéité

4) YPu : Teneur en plutonium (fluorescence X)

C nominale (at %)	C mesurée (at %) ($\pm$ 1 %)
0.81	0.67
2.66	2.44
2.66	2.54
3.32	2.94

B.5 LaPu

Microsonde sur l'alliage à C nominale = 11 at % : homogénéité

B.6 CuPu (C nominale = 0.05 et 0.1 at %)

- radiographie α : inhomogénéité, concentration plus forte en surface de l'échantillon.
- teneur en plutonium (fluorescence X)

C nominale (at %)	C mesurée (at %) ($\pm$ 10 %)
0.05	0.0037
0.1	0.040

B.7 NbU (C nominale = 0.78 et 1.56 at %)

- micrographie : inhomogénéité ; précipités d'uranium aux joints de grains.
- microsonde sur NbU (1.56 at %) : teneur variant de 0.73 at % à 2.62 at %.

LEGENDE DES FIGURES

- Figure I.1 - Schéma de principe de la balance magnétique
- Figure II.1 - Susceptibilité magnétique du thorium (confondue avec celle de ThPu 1 at %) et de ThPu 5 at %.
- Figure II.2 - Susceptibilité magnétique des alliages ThPu à 300 K. La droite tracée relie les susceptibilités du thorium et du plutonium.
- Figure II.3 - Susceptibilité magnétique du zirconium. Elle suit la loi :

$$\chi = 103 + 0.04 T + 32/T \text{ en } 10^{-6} \text{ uem atg}^{-1}$$
- Figure II.4 - Susceptibilité magnétique des alliages ZrPu à 300 K. La droite tracée relie les susceptibilités du zirconium et du plutonium.
- Figure II.5 - Susceptibilité magnétique de ZrPu 7.74 at %. Elle suit la loi :

$$\chi = 103 - 0.04 T + 32/T$$
- Figure II.6 - Susceptibilité magnétique du titane (et de TiPu 0.06 at % confondue) et de TiPu 0.6 at %.
- Figure II.7 - Susceptibilité magnétique des alliages TiPu à 300 K. La droite tracée relie les susceptibilités du titane et du plutonium.
- Figure II.8 - Susceptibilité magnétique des alliages YTh à 300 K. La droite tracée relie les susceptibilités de l'yttrium et du thorium. Le cercle clair donne la susceptibilité à 300 K de l'alliage YThPu avec 2.8 at % de thorium et de plutonium.
- Figure II.9 - Susceptibilité magnétique des alliages YPu à 300 K. La droite tracée relie les susceptibilités de l'yttrium et du plutonium.
- Figure II.10 - Inverse de la susceptibilité des alliages YNp qui met en évidence une loi de Curie parfaite.
- Figure II.11 - Susceptibilité magnétique du scandium pur.
- Figure II.12 - Différence de susceptibilité entre les alliages ScPu et le scandium pur. On note l'effacement de la "bosse" entre 100 et 4 K.
- Figure II.13 - Différence de susceptibilité ($\Delta\chi$) entre les alliages ScPu et le scandium pur à 0 K (cercles) et différence des pentes de $\chi(T)$ (Δa) entre 100 et 300 K (étoiles).
- Figure II.14 - Susceptibilité du lanthane et des alliages LaPu. On note les queues de susceptibilité prouvant la présence de moments magnétiques.
- Figure III.1 - Densité d'états au voisinage du niveau de Fermi ($\varepsilon \approx 0$) du scandium obtenue par ajustement de $\chi(T)$.

- Figure III.2 - Schéma expliquant la localisation du niveau moyen (E_f) de la résonance 5 f. La courbe 1 représente le pic de densité d'états $\rho(\epsilon)$ de la matrice pure. La courbe 2 représente la fonction $p(\epsilon)$. La courbe 3 représente la fonction $\frac{p(\epsilon)V^2}{1-p(\epsilon)W}$. Les droites sont les fonctions $\epsilon - E_f^\circ$. Les solutions E_f° donnant le maximum de $\rho_f(\epsilon)$ ont été notées par des croix. On a donné à E_f° les trois valeurs représentatives de E_f° pour Th ($E_f^\circ > 0$), Np ($E_f^\circ = 0$) et Pu ($E_f^\circ < 0$).
- Figure III.3 - Schéma représentant l'effet de la résonance 5 f sur la bande de la matrice (cas ScPu) : pic de résonance $\rho_f(\epsilon)$ presque plein au niveau de Fermi ($\epsilon_F = 0$) et déformation de $\rho(\epsilon)$ de $\rho_0(\epsilon)$ en $\rho_d(\epsilon)$. Le maximum de déformation de $\rho(\epsilon)$ a lieu en $\epsilon = 0$.
- Figure A.1 - Résistivité électrique de l'yttrium et des alliages YU. Compte tenu de la teneur en oxygène et des précipités dans les alliages, les courbes 2, 3, 4 et 5 sont pratiquement confondues.
- Figure A.2 - Résistivité résiduelle (0K) des alliages YU. On voit qu'elle est saturée dès 0.13 at %. L'alliage à 0.85 at % contenait plus d'oxygène que les autres ; l'étoile claire est obtenue après correction.
- Figure A.3 - Susceptibilité magnétique des alliages YU. A la précision des mesures, les courbes des quatre alliages sont confondues. On note une "queue" supplémentaire très nette à 4 K qui révèle la présence de moments magnétiques.
- Figure A.4 - Susceptibilité magnétique des alliages CuPu. A la précision des mesures, les courbes des deux alliages sont confondues. On note une "queue" très nette à 4 K qui révèle la présence de moments magnétiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] HILL H.H., ELLIOTT R.O. et MINER W.N.
" Les éléments des Terres Rares ", tome II,
Colloque CNRS n° 180.
- [2] ELLIOTT R.O. et HILL H.H.
J. Less-Common Metals, 22 (1970), pp. 123-126.
- [3] ELLIOTT R.O. et HILL H.H.
" Plutonium 1970 and other actinides "
Ed. W.N. Minor, pp. 346-354, Met. Soc. AIME, New-York (1970)
- [4] HILL H.H. et al (à paraître)
- [5] MAPLE M.B., HUBER J.G., COLES B.R. et LAWSON A.C.
J. Low Temperatures Physics, vol. 3, n° 2 (1970).
- [6] FRIEDEL J.
Nuovo Cimento, Suppl. 2, 7 Ser. 10 (1958), p. 287.
- [7] FRIEDEL J.
" Metallic Solid Solution " (J. Friedel et A. Guinier, Eds), Benjamin, New-York (1963).
- [8] HEEGER A.J., KONDO J.
Solid State Physics vol. 23
- [9] PASCAL P.
"Nouveau Traité de Chimie Minérale" tome XV, fasc. 3, Masson, France (1964).
- [10] "Constitution of Binary Alloys" Mc Graw Hill Book Company, New-York (1958).
- [11] JAMET Ch., Rapport CEA-R 3951.
- [12] BRODSKY M.B et al
"Plutonium 1970 and other actinides"
Ed. W.N. Minor, Met. Soc. AIME, New-York (1970).
- [13] FONER S., DOLLO R. et Mc NIFF Jr. E.J.
J. Applied Physics, Vol. 39, n° 2 (1968), p. 551.
- [14] HAEFLING J.F. et DAANE A.H., Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 215 (1959) p. 336.
- [15] ALTMANN S.L. et BRADLEY C.J.
Proc. Phys. Soc 92 (1967) 64.
- [16] EASTMAN D.E.
Sol. State Comm. vol. 8 (1970) pp. 41-44.
- [17] NEMOSKKALENKO V.V. et DRIVITSKY V.P.
Phys. Lett. Vol. 30 A (1969) n° 1.

- [18] FLEMING G.S., LIU S.H. et LOUCKS T.L.
Phys. Rev. Lett. vol. 21 (1962) n° 22.
- [19] LOUCKS T.L.
Phys. Rev. vol. 144, n° 2 (1966).
- [20] de NOVION C.H.
Thèse, Orsay Ser. A, n° 666 (1970).
- [21] ROCHER Y.A. et FRIEDEL J.
J. Phys. Chem. Solids, vol. 18, n° 2-3 (1961) pp. 196-202.
- [22] FRIEDEL J.
J. Phys. Chem. Solids, vol. 1 (1956), pp. 175-187.
- [23] CAROLI B.
J. Phys. Chem. Solids, Vol. 28 (1967), pp. 1427-1440.
- [24] RAPHAEL G.
Thèse Orsay (1969).
- [25] GREINER J.B. et SMITH J.F.
Phys. Rev. B, vol. 4 n° 10 (1971).
- [26] NELLIS W.J. et BRODSKY M.B.
J. Applied Physics, vol. 42, n° 4 (1971).
- [27] REMY C.
Rapport CEA-R 3573.
- [28] COLLINGS E.W. et HO J.C.
Phys. Rev. B, vol. 4, n° 2 (1971).
- [29] CHECHERNIKOV V.I., SHAFIGULLINA G.A. et KOLERNICHENKO V.YE
Fiz. Metal. Metalloved, 24, n° 3 (1967), 567.
- [30] WOHLLEBEN B.
Phys. Rev. Letters, Vol. 21, n° 18 (1968).
- [31] WOHLLEBEN B. et LUO H.L.
Phys. Rev. Letters, Vol. 22, n° 16 (1969).
- [32] ROSS J.W., FRADIN F.Y., ISAACS L.L. et LAMB B.J.
Phys. Rev. Vol. 183, n° 3 (1969).
- [33] ANDERSON R.A., GARDNER W.E. et PENFOLD J.
Proc. Intern. Conf. on Magnetism, Nottingham (1964).
- [34] ISAACS L.L., LAMB B.J. et FRADIN F.Y.
J. Applied Physics, vol. 42, n° 4 (1971).
- [35] CHECHERNIKOV V.I., IULIU POP, NAUMKIN O.P. et TERIKHOVA VF
J. Exp. Theoret. Phys. (USSR), vol. 44 (1963) pp. 387-389.
- [36] GARDNER W.E. et PENFOLD J.
Phil. Mag. Vol. 11 (1965) p. 549.
- [37] FINNEMORE B.K., JOHNSON B.L., OSTENSON J.E., SPEELING FH et BAUDRY B.J.
Phys. Rev., Vol. 137 A (1965) p. 550
- [38] ANGUS W.R. Proc. R. Soc. A 136 (1932) p. 569.

- [39] KUBO R. et OBATA Y.
J. Phys. Soc. Japan, vol. 11 (1956) p. 547.
- [40] LANDAU L.
Z. Phys. Vol. 64 (1930) p. 629.
- [41] JENSEN M.A. et MAITA J.P.,
Phys. Rev. Vol. 149, n° 1 (1966).
- [42] JULLIEN R., GALLEANI d'AGLIANO et COQBLIN B.
Phys. Sol. 71/73, Orsay, France.
- [43] LEHMAN G.W.
Phys. Rev. Vol. 116, n° 4 (1959).
- [44] ANDERSON P.W.
Phys. Rev. Vol. 124, n° 1 (1961).
- [45] CLOGSTON A.M.
Phys. Rev., vol. 125, n° 2 (1962).
- [46] GOMES A.A. et CAMPBELL I.A.
Proc. Phys. Soc. vol. 1, sér. 2 (1968).
- [47] RIEDINGER R. et GAUTIER F.,
J. Phys. Chem. Solids, vol. 31 (1970), p. 2099.
- [48] FRIEDEL J., GAUTIER F., GOMES A.A. et LENGART
"Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State" p. 445, Academic Press (1966).
- [49] MAPLE M.B. et al
Solid State Comm. vol. 10 (1972), p. 459.
- [50] MESSIAH A.
"Mecanique quantique", Dunod, Paris (1959).

Vu et approuvé
NANCY, le 1^{er} juin 1972
Le Président du Conseil de l'Université de NANCY I

J.R. HELLUY



